

NANORÉSZECSCSKE-SZÉN NANOCSŐ  
NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA,  
JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS  
TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Ph. D. ÉRTEKEZÉS

SÁPI ANDRÁS

KÉMIA DOKTORI ISKOLA  
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR  
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED

2012

TÉMAVEZETŐ:  
DR. KÓNYA ZOLTÁN

## Tartalom

Alkalmazott rövidítések.....	6
1. Bevezetés.....	8
2. Irodalmi áttekintés .....	9
2.1. Szén nanocsövek (CNT) .....	9
2.1.1. A szén nanocsövekről általában .....	9
2.1.2. Szén nanocsövek előállítása, tisztítása és funkcionálizálása .....	10
2.1.2.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben .....	11
2.1.2.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással .....	11
2.1.2.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával.....	12
2.1.2.4. Szén nanocsövek előállítása mezopórusos anyagokban .....	14
2.1.2.5. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa .....	15
2.1.2.6. Szén nanocsövek tisztítása .....	17
2.1.2.7. Szén nanocsövek funkcionálizálása .....	18
2.1.3. Szén nanocsövek tulajdonságai.....	19
2.1.4. Szén nanocsövek felhasználási lehetőségei .....	21
2.1.5. Szén nanocsövek, mint katalizátorhordozók.....	24
2.1.5.1. Fém- és gáz-szén nanocső kölcsönhatások .....	24
2.5.1.2. Szén nanocső hordozott katalizátorok előállítása .....	25
2.5.1.3. Szén nanocső hordozott katalizátorok tesztelése .....	27
2.2. Fém nanorészecskék .....	28
2.2.1. Fém nanorészecskék előállítása .....	28
2.2.2. Fém nanorészecskék szerepe a katalízisben .....	32
2.3. Katalitikus tesztreakciók.....	35
2.3.1. Ciklohexén hidrogénezése és dehidrogénezése.....	35
2.3.2. Etén és propén hidrogénezése és dehidrogénezése .....	39
3. Célkitűzés.....	42
4. Kísérleti rész .....	43
4.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok .....	43
4.2. Vizsgálati módszerek .....	44
4.2.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia – Elektrondiffrakció (TEM-ED) .....	45
4.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia – Energiadiszipatív spektroszkópia (SEM - EDS) .....	45
4.2.3. Röntgen diffraktometria (XRD).....	46

4.2.4. Infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	46
4.2.5. Adszorpció/deszorpció tulajdonságok vizsgálata.....	46
4.2.6. Termogravimetriás analízis (TG-DTG-DTA).....	46
4.2.7. Katalitikus mérések .....	47
5. Eredmények és értékelésük .....	48
5.1. Szén nanocső alapú hordozóelőállítás és vizsgálata.....	48
5.1.1. Szén nanocsövek szintézise és funkcionizálása .....	48
5.1.2. Szén nanocső hordozók vizsgálata .....	49
5.2. Szén allotrópokon hordozott Ni katalizátorok előállítása és jellemzése (S2).....	51
5.2.1. Katalizátorok előállítása .....	51
5.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia .....	52
5.2.3. Röntgen diffraktometria.....	53
5.2.4. Katalitikus vizsgálatok.....	56
5.3. Palládium/szén nanokompozitok előállítása és vizsgálata.....	59
5.3.1. Pd/C nanokompozitok előállítása.....	59
5.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok .....	59
5.3.3. Röntgen diffraktometriás vizsgálatok.....	61
5.3.4. Katalitikus vizsgálatok.....	62
5.3.5. Hőmérséklet programozott deszorpció .....	63
5.4. MWCNT hordozott katalizátorokon alapuló H <sub>2</sub> termelés (S3) .....	65
5.4.1. CNT alapú katalizátorok készítése .....	65
5.4.2. CNT alapú katalizátorok jellemzése.....	66
5.4.3. Katalizátorok tesztelése etanol gőzreformálási reakciókban.....	69
5.5. 3D szabályozott CNT „árványok” alkalmazása katalizátor hordozóként (S4) .....	76
5.5.1. A rendezett CNT struktúra készítése és Pd nanorészecskékkel történő dekorációja .....	77
5.5.2. A rendezett CNT struktúrák jellemzése .....	78
5.5.3. Palládiummal dekorált rendezett CNT struktúrák jellemzése.....	79
5.6. A katalizátor szemcsék és a CNT hordozó közötti kölcsönhatások vizsgálata.....	85
5.6.1. Ni/CNT kompozitok előállítása .....	87
5.6.2. Ex-situ TEM vizsgálatok .....	87
5.6.3. In-situ TEM vizsgálatok .....	89
5.6.4. Termikus vizsgálatok .....	91
6. Összefoglalás .....	94
7. Summary.....	98

Köszönetnyilvánítás.....	102
Acknowledgement.....	103
Irodalomjegyzék .....	104

## Alkalmazott rövidítések

CNT	Szén nanocső
SWCNT	Egyfalú szén nanocső
MWCNT	Többfalú szén nanocső
CVD	Kémiai gőzleválasztás
CCVD	Katalitikus kémiai gőzleválasztás
FAU	Faujazit
SPA	Nátrium-poliakrilát
PVP	Poli(vinil-pirrolidon)
NIPA	Poli(N-izopropil-akrilamid)
AOT	Nátrium-dioktil-szulfoszukcinát
fcc	Laponcentrált köbös rács
LEED	Kisenergiájú elektron diffrakció
TDS	Termikus deszorpciós spektroszkópia
HREELS	Nagyfelbontású elektronenergiaveszteségi spektroszkópia
RAIRS	Reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópia
BPTDS	Bizmut adagolásos termikus deszorpciós spektroszkópia
SFG	„ <i>Sum frequency generation</i> ” – Összegző frekvenciagenerálás
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
ED	Elektrondiffrakció
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
EDS	Energia diszperzív spektroszkópia
XRD	Röntgen diffraktometria
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
TG	Termogravimetria
DTG	Derivatív termogravimetria
DTA	Differenciális termikus analízis
GC	Gázkromatográfia
AC	Aktív szén
GR	Grafit
TPR	Hőmérséklet programozott reakció
TPD	Hőmérséklet programozott deszorpció
EGR	Etanol gőzreformálási reakció

BJH	Barett – Joyner – Halenda
TOR	„ <i>Turnover rate</i> ” – egy atomon vagy aktív helyen másodpercenként történő molekulaátalakulások száma
PTFE	Poli(tetrafluoro-etilén)

## 1. Bevezetés

Napjainkban a nanotechnológia, mint tudományterület a fizika, kémia, anyagtudomány és biológia húzóágazatává vált. A nanotechnológia fogalmak pontos meghatározása és definiálása a mai napig sok vitát vált ki, hiszen interdiszciplináris volta révén eltérő dolgot jelent a különböző tudományterületen dolgozó kutatók számára. A *National Nanotechnology Initiative* a következő módon definiálta a nanotechnológia főbb jellemvonásait:

1. A nanotechnológia magába foglal minden olyan kutatást és fejlesztést, ami 1-100 nm-es mérettartományba tartozik.
2. A nanotechnológia olyan szerkezetek létrehozásával, illetve felhasználásával foglalkozik, amelyek kis méretüknek köszönhetően a tömbfázishoz képest, új (fizikai, kémiai, biológiai) tulajdonságokkal rendelkeznek. Az a méret, ahol az új tulajdonságok megjelennek, amelyek azonban az adott anyagi minőségtől és az adott tulajdonságtól is erősen függenek.

Amikor nanotechnológiáról hallunk, elsőre a számítógépek és a mikroelektronikai eszközök jutnak eszünkbe, joggal. Ebbe az ipari területbe több mint ezermilliárd USA Dollárt invesztáltak ez ideig. Köztudott az is, hogy ez az egyik legintenzívebben fejlődő ipar- és tudományterület. Kevésbé ismert viszont, hogy a kémiában, a katalízisben hasonló mértékű beruházás történt. A katalízis a kémia egyik legdinamikusabban fejlődő területe, amelyet a zöldkémia igényének előretörése hozott újabb lendületbe.

A katalízisben bekövetkezett szemléletváltás szerint egy-egy reakcióban a szelektivitás magas értéken tartása lett a cél, aminek elérése érdekében hatalmas erőfeszítéseket tesznek világszerte. A nanotechnológiában a kémia irányából a határozott szerkezettel (méret és alak) rendelkező nanoméretű részecskék, illetve új katalizátorhordozók szintézise és jellemzésük kaptak egyre erősödő szerepet.

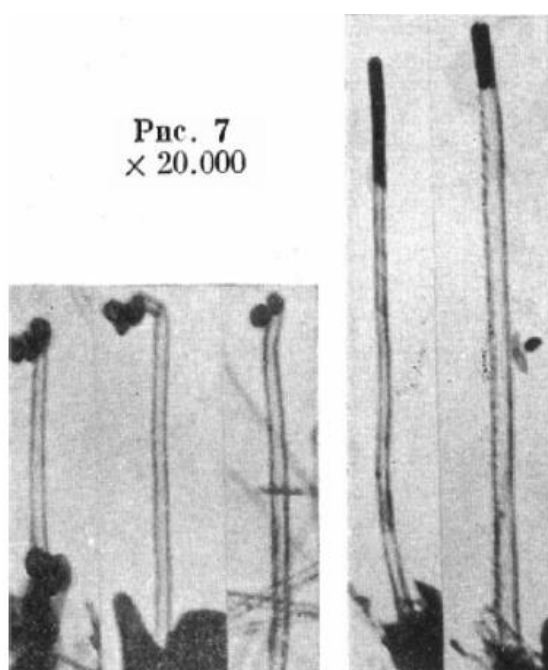
A nanorészecskék kicsiny méretükből és sajátos alakjukból adódóan speciális, a tömbi fázisban nem feltétlenül jelentkező tulajdonságokkal rendelkeznek a katalitikus folyamatok területén. Sajátos morfológiájuknak, termikus, elektromos, mechanikai és adszorpciós tulajdonságai ígéretes katalizátorhordozóvá teszik a szén nanocsöveket. Ezek kombinálása és az egymás közötti kölcsönhatásból eredő további jelenségek ígéretes, nanorészecske-szén nanocső nanokompozit alapú katalizátorokat nyújthatnak.



## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Szén nanocsövek (CNT)

Szálszerű üreges szénképződményekről már az 50'-es évek elején említést tettek (2.1. ábra)<sup>1</sup>. A heterogén katalitikus gázreakciók intenzív vizsgálata során számos dolgozat számolt be a katalizátorok „érdekes” szerkezetű, szénalapú lemergeződésről<sup>2,3,4,5,6</sup>. Satterfield a következőket írja 1980-ban megjelent könyvében<sup>7</sup>: „A szénlerakódások gyakran öltenek szálas formát, melyek egyes esetekben lyukas csöveknek látszanak. A szálak végei kisméretű fém kristályt vagy részecskét (esetlegesen fém-karbidot) tartalmaznak, melynek átmérője a szálak átmérőjével összemérhető.”



**2.1. ábra** Üreges, szálszerű szén képződményekről készült TEM felvételek<sup>8</sup>

Ezek mellett örök hála illeti S. Iijima-t, aki először hívta az általa előállított képződményeket szén nanocsöveknek<sup>9</sup> a '90-es évek elején, és melynek köszönhetően robbanásszerűen megnőtt a – a katalizátormérgeződéstől elszakadó – szén nanocsövekre, mint egyedi struktúrával rendelkező, új anyagokra irányuló, illetve a nanotechnológia területén folytatott kutatások száma.

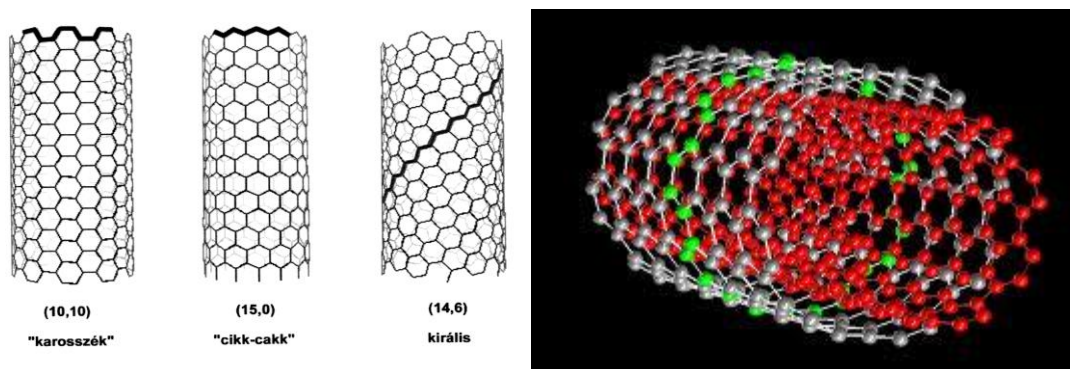
#### 2.1.1. A szén nanocsövekről általában

A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (SWCNT) és a többfalú (MWCNT) nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen

atom vastagságú grafitréteg (grafén), míg az utóbbiak koaxiálisan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel úgy, hogy a hengerek egymástól megközelítőleg 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több tízig, vagy akár 100-ig is változhat. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között változhat. A legkisebb átmérő, amit kísérletileg sikerült szintetizálni,  $0,4 \text{ nm}^{10}$ .

Egy grafitsík egyfalú csövé tekerését többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek. Az egyfalú nanocsövek szerkezetük szempontjából három fő csoportra oszthatók, "cikk-cakk", karosszék, illetve királis nanocsövek (2.2. ábra). A nanocsövek változatosságát a feltekeredés többféle lehetősége biztosítja.

A nanocsövek elektromos tulajdonságaira nagy hatással van a szerkezetük. A karosszék konfigurációjú egyfalú csövek fémes viselkedésűek, a cikk-cakk csövek közül csak minden harmadik az, míg a többi félvezető<sup>11</sup>. Ha a Fermi-energia körüli energiákon véges elektronállapot-sűrűséget találunk, akkor a nanocső fémesen vezet, míg ezzel szemben, ha a Fermi-energia körül az elektronállapot-sűrűség nulla, akkor félvezető<sup>12</sup>. A többfalú szén nanocsöveknél ennél bonyolultabb a helyzet, mivel ott több tíz feltekeredett grafitsíkról is szó lehet; általában elmondható, hogy a külső palást szerkezete szabja meg a tulajdonságokat<sup>13,14,15</sup>.



**2.2. ábra** Egy- és többfalú szén nanocsövek sematikus ábrája

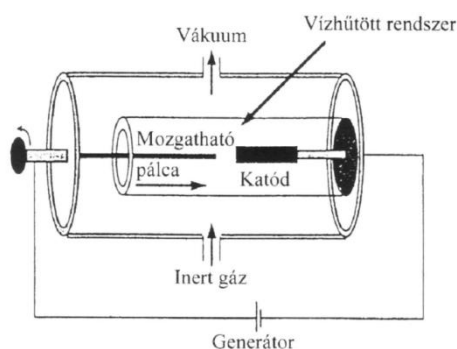
### 2.1.2. Szén nanocsövek előállítása, tisztítása és funkcionálizálása

Jobban megismerve a szén nanocsövek kiváló tulajdonságait, felmerült az igény ipari léptékű előállításukra. Bár voltak ígéretes próbálkozások, ez az igény sokáig nem teljesült teljesen, mivel az ismert előállítási módszerek energiabeviteli szempontból túl drágák voltak.

Jelenleg az a vélemény elfogadott, hogy az egyetlen ipari szinten ígéretes előállítási módszer a katalitikus szintézis, mellyel viszonylag nagy mennyiségben lehet olcsón előállítani többfalú szén nanocsövet. A következőkben az ismertebb előállítási módszereket mutatjuk be.

#### 2.1.2.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben

A szén nanocsövek felfedezése utáni első években ez volt a legelterjedtebb előállítási módszer, melyet fullerének előállítására ma is használnak. A rendkívül magas hőmérséklet (3500-4000 K), amit az ívkisülés biztosít, garantálja a szén grafitos struktúrájának kialakulását. A szintézist „Krätschmer”-reaktorban inert atmoszférában (He, Ar) végzik, amikor is két grafitelektródot folyamatosan egymáshoz közelítve ívkisülést produkálnak (2.3. ábra)<sup>16</sup>. A reakció folyamán az anód tömege folyamatosan csökken és ezzel arányosan képződnek a szén nanocsövek a katódon.



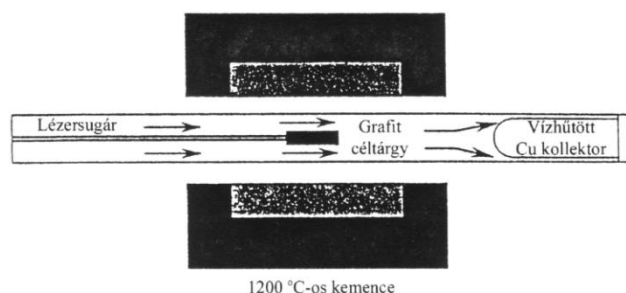
**2.3. ábra** A Krätschmer-reaktor sematikus rajza

A módszerhez kétféle anód használható. Ha az anód nagytisztaságú grafit, akkor jórészt többfalú nanocsövet és szén nanorészecskéket kapunk termékként<sup>17</sup>. Az anód belsejébe különböző fémeket/fémkeverékeket helyezve, fém részecskéket magában foglaló többfalú nanocsövek és nanorészecskék, valamint egyfalú nanocső kötegek és fullerének alkotját a végterméket<sup>18,19</sup>. Ebben a változatban a leggyakrabban használt fémek/fémkeverékek a következők: Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y.

#### 2.1.2.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással

Ez a módszer eredetileg a fullerének előállítására szolgált, de sikeresen ültették át a szén nanocsövek előállítására<sup>21</sup>. A reaktorban 1473 K-en grafitömböt párologtatnak el lézerimpulzusok segítségével inert atmoszférában. A lézer magas hőmérsékletű szénplazmát

hoz létre, melyet az áramló inert gáz „mos ki” a magas hőmérsékletű zónából, és a termék a reaktor hideg, vízhűtéses részén rakódik le (2.4. ábra). Az eljárás hatékonysága javítható egy második lézerimpulzus segítségével, mely révén homogénebb plazma jön létre úgy, hogy a nagyobb részecskéket újra elpárologtatja<sup>22</sup>. Ha tiszta grafit helyett fémmel kevert grafitot használunk céltárgyként, különböző végtermékeket kaphatunk. Tiszta grafit céltárgy esetén a termék szinte tökéletesen grafitizált többfalú nanocsövekből áll, míg fémmel kevert grafit esetén egyfalú nanocsöveket nyerhetünk<sup>23</sup>. Mivel a fémkeverékek használata ebben az esetben is – az ívkisüléses módszerhez hasonlóan – hatékonyabb, feltételezhető, hogy a nanocsövek képződési mechanizmusában nagy szerep jut a különböző fémötvözet fázisok kialakulásának.



**2.4. ábra** Lézeres elpárologtatás sematikus rajza

Mind az elektromos kisüléses módszer, mind a lézeres elpárologtatás legnagyobb hátránya a magas energiabevitel és költségigény, valamint az előállítható nanocsövek kis mennyisége. Nagy előnyük azonban az, hogy tökéletesen grafitizált, azonos morfológiájú nanocsöveket tudunk előállítani.

#### 2.1.2.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

A kémiai gőzleválasztás (CVD: „Chemical Vapour Deposition”) vagy katalitikus kémiai gőzleválasztás (CCVD: „Catalytic Chemical Vapour Deposition”) a szénszálak gyártásánál már régóta sikeresen alkalmazott, a szénvegyületek fémrészecskéken történő katalitikus bontásán alapuló technika, mely a szén nanocsövek előállítására is alkalmazható.

Az első sikeres CVD szintéziseket Yacaman<sup>24</sup> és Ivanov<sup>25</sup> végezte, melyet több, sikeres új vagy módosított eljárás követett. A szénhidrogének katalitikus bontásán alapuló eljárás során az előző módszerekhez viszonyítva jóval alacsonyabb hőmérsékleten állíthatók elő egy- és többfalú szén nanocsövek. A CVD technikák többségénél gázhalmazállapotú szénforrást alkalmaznak inert gázzal ( $N_2$ , Ar) keverve. A reakcióidő általában 30-60 perc, a

hőmérséklet pedig 873 és 1173 K között van. A CVD technika korántsem olyan egyszerű, mint amilyennek tűnik; a reakció végtermékének mennyiségét és minőségét rengeteg paraméter befolyásolja, többek között a fém és a hordozó minősége, a gázáram, a szénforrás, a hőmérséklet és a reakcióidő. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy minden paraméter függ a másiktól, például a magas hőmérséklet kedvez a grafitizációnak, azonban bizonyos hőmérséklet felett a szénforrás homogén bomlása kerül előtérbe. A különböző fémek és hordozók más-más hőmérsékleten fejtik ki optimális hatásukat. Mindezek ellenére a katalitikus nanocső növesztési módszer - variálhatósága miatt - rendkívüli előnyöket rejt magában.

A szén nanocsövek minőségét, morfológiáját az alkalmazott katalizátor-hordozó is befolyásolja; ugyanazon fémrészecske más-más hordozón jelentősen különböző aktivitást és szelektivitást mutat<sup>29,30,31</sup>. A fém és a hordozó között kialakuló kölcsönhatás jól ismert a szénszálak képződésénél<sup>32</sup>. A hordozóra felvitt fémek szelektivitása nagymértékben függ a fém redukáltsági fokától is; ha a reakciókörülmények erősen redukтивak (például acetilént használva szénforrásként) az előzetes redukció káros is lehet a termék szempontjából<sup>33</sup>. Ezt a feltételezést irodalmi adatok is alátámasztják: szénforrásként CO-ot használva jelentősen megnőtt a termék grafitossága<sup>34</sup>.

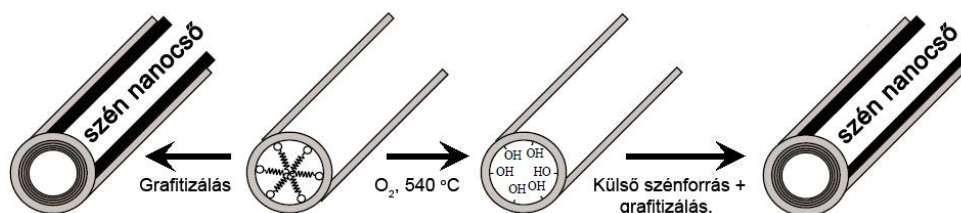
A reakcióhőmérséklet és a reakcióidő szintén nem elhanyagolható tényezők ebben a sokváltozós rendszerben. Az optimális reakcióhőmérséklet természetesen változik az alkalmazott szénforrás minőségével. Általános tapasztalat például acetilén esetén, hogy a reakció sebessége 973 K alatt egyik katalizátor jelenlétében sem kielégítő<sup>40</sup>, 1023 K felett pedig ugrásszerűen megnő a szénhidrogén homogén bomlásából származó amorf szén mennyisége. A reakcióidő növelésével megállapítható, hogy a szén nanocsövek hossza növekszik. Néhány órás reakció elteltével a katalizátorszemcsék aktivitása és hozzáférhetősége csökkenhet, így mellékreakciók játszódhatnak le, előtérbe kerülhet az acetilén amorf szén eredményező homogén bomlása, egyrészt a katalizátor öregedése folytán, másrészt amiatt, hogy a keletkezett szén nanocsövek nagy felülete a falhatás következtében kedvez az ilyen irányú reakcióknak.

A többfalú nanocsövek CVD alapú előállítása alapján sokan gondolták, hogy ugyanilyen áttörő sikert fognak produkálni az egyfalú szén nanocsövek katalitikus szintézisének is. 1996-ban Dai<sup>41</sup> és Fonseca mutatták meg<sup>42</sup>, hogy lehetséges úgy módosítani a CVD eljárást, hogy az kis mennyiségben ugyan, de egyfalú nanocsöveket eredményezzen. Magas hőmérsékleten (1073-1473 K) Fe-, Mo-, Co- és Ni-katalizátorokat próbáltak ki Si- és Al-alapú oxidhordozókon, melyet sikeresen alkalmaztak átmeneti fénoxid hordozókon is<sup>43</sup>.

Míg a többfalú nanocsövek esetén a CVD alapanyaga acetilén, etilén, esetleg benzol, addig az egyfalú nanocsöveknél a gázhalmazállapotú reaktánsok közül a metán adja a legjobb eredményt. A metán termikus stabilitása jócskán hozzájárul ehhez az eredményhez, s mivel a metán ezen a hőmérsékleten katalizátor nélkül homogén reakcióban nem bomlik, valószínűsíthető, hogy a nanocső felépítéséhez szükséges szénatomok a fémfelületen képződnek. Más kutatócsoportok csupán fémoxidokat, illetve ezek keverékeit használták egyfalú szén nanocsövek előállítására, sikeresen. Ebben az esetben a kutatók a katalitikus aktivitást a kialakuló Mg- és Al-tartalmú spinell vékonyrétegnek tulajdonították, amely a magas hőmérsékletű reakció során képződik a redukív  $H_2/CH_4$  atmoszférában<sup>44</sup>.

#### 2.1.2.4. Szén nanocsövek előállítása mezopórusos anyagokban

Szén nanocsövek előállíthatók mezopórusokban is. Ennek során olyan anyagokat alkalmaznak ún. „templátként”, melyek hosszú távon rendezett, egységes méretű csatorna, illetve üregrendszert tartalmaznak; a templát lehet mikropórusos (például zeolit), és mezopórusos (például MCM-41, MCM-48 és SBA-15) (2.5. ábra). A szén nanocsövek képződéséhez a templát belsejében lévő szénforrás szolgál kiindulási anyagnak.

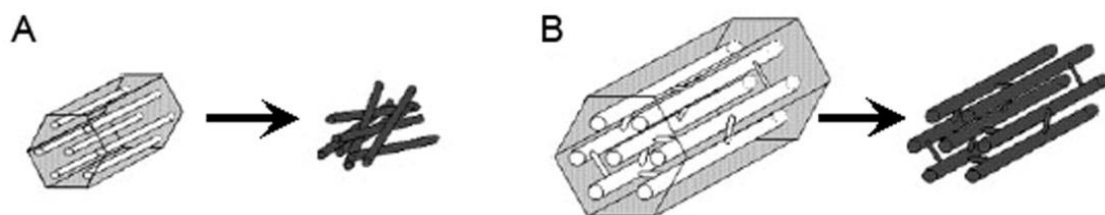


2.5. ábra A templát-módszer sematikus rajza

Kínai kutatók rendkívül kicsi, 0,4 nm-es átmérőjű egyfalú szén nanocsöveket szintetizáltak AlPO-5 zeolit molekulaszita csatornáiban lévő templátmolekulák 500 °C-os hőkezelésével<sup>45</sup>. Koreai kutatók Si-MCM-48 csatornarendszerébe polimerizált divinil-benzol felhasználásával állítottak elő szén molekulaszitát<sup>47</sup>. Ugyancsak MCM-48 pórusait különböző cukrokkal, illetve acetilénnel megtöltve magas hőmérsékleten mezopórusos szén állítható elő<sup>48</sup>.

Ryoo és munkatársai MCM-48-at és SBA-15-öt impregnáltak különböző cukrokkal kénsav jelenlétében<sup>49</sup>. Magas hőmérsékleten elszenesítve a szénforrást, a szilikát kioldása után egymással összeköttetésben álló széncsöveket figyeltek meg. Ennek az a magyarázata, hogy az SBA-15 mezopórusait már eleve mikropórusok kötik össze, amelyekben a

szénforrásból kis összekötő csatornák alakulhatnak ki. Az MCM-41 esetén a karbonizálás során képződő csövek a szilikátváz kioldása után rendezetlenül helyezkednek el<sup>50</sup> (2.6. ábra).



**2.6. ábra** MCM-41-ből (A) és SBA-15-ből (B) kialakuló rendezett mezopórusos szén<sup>49</sup>

Nagy fajlagos felületű mikropórusos szenet állított elő Kyotani és csoportja Y zeolitot használva templátként. A zeolitot furfuril-alkohollal impregnálták, majd az alkoholt polimerizálták, végül propént adagoltak magas hőmérsékleten a rendszerbe. A folyamat eredményeként az Y-FAU zeolit szerkezetét másoló mikropórusos szén képződött<sup>51,52</sup>.

Schütt és munkatársai hexagonálisan rendezett szerkezetű, igen nagy fajlagos felületű (2500 m<sup>2</sup>/g) mezopórusos szenet állítottak elő SBA-15-ben külső szénforrásként furfuril-alkoholt és mezitilént használva<sup>53</sup>. A furfuril-alkohol mennyiségét szabályozva tudták változtatni a képződő szénforma pórusátmérőjét. Ryoo és csoportja szintén furfuril-alkoholt polimerizált SBA-15 csatornáiban, majd a mintát inert atmoszférában, magas hőmérsékleten kezelték. A keletkezett mezopórusos szenet platina nanorészecskék hordozójaként használták<sup>55</sup>. Japán kutatók különböző hőmérsékleteken kezelték a szintézishez használt szerkezetirányító anyagot tartalmazó SBA-15-öt. A szilikát kioldása után láthatóvá váló többfalú szén nanocsövek átmérője nagyobb volt, mint a kiindulási SBA-15 átlagos pórusátmérője<sup>56</sup>. Pinnavaia és munkatársai hasonló eredményre jutottak<sup>57</sup>.

#### 2.1.2.5. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa

A kezdeti kutatások háromféle módon próbálták magyarázni a nanocsövek katalitikus képződését: (i) a nanocsövek falainak egymás utáni növekedése („*shell by shell*” modell)<sup>58,59</sup>, (ii) grafitlap feltekeredésével kialakuló csövek („*curling of graphitic sheets*”)<sup>60</sup>, és (iii) egyidejűleg növekvő falak („*simultaneous growth of all shells*”)<sup>61</sup>.

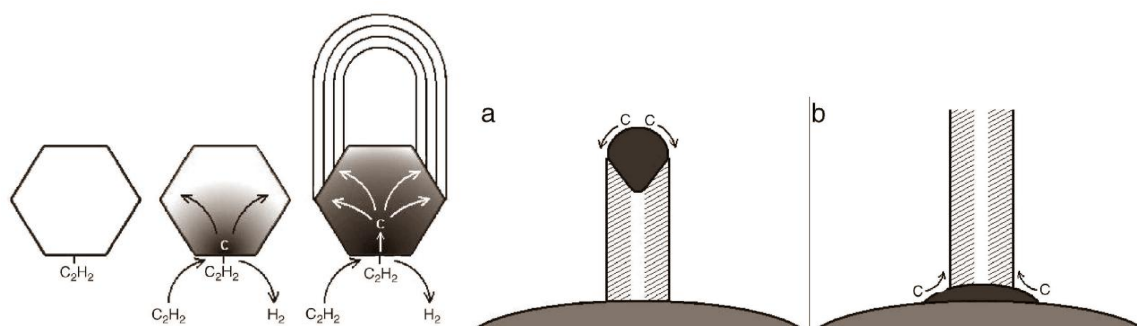
Az első modell szerint a falak úgy képződnek, hogy a már meglévő falra, mint templátra fizikailag adszorbeálódnak a szénatomok és a kisebb klaszterek, majd a rétegek a nanocső aljától kezdenek el növekedni<sup>62</sup>. Ha ez igaz, akkor fel kell tételezni, hogy a külső

falak növekedése megáll, mielőtt elérnék a cső teljes hosszát, azonban nagyfelbontású TEM felvételek alapján a nanocsövek külső fala szinte mindig zárt.

A másik modell szerint a nanocsövek egy nagy grafitlap feltekeredésével képződnek. Ennek a lapnak azonban paralelogrammának kell lennie. Meglehetősen nehéz elképzelni, hogy ez a lap úgy tekeredik fel, hogy a nanocső tengelye mentén azonos számú fal alakuljon ki. Pásztázó alagúteffektus mikroszkópia sem mutatta ki a feltekeredés miatt kialakult élt<sup>63</sup>. A többfalú nanocsövek falainak helicitása is különböző, ami szintén ellentmond a modellnek.

A harmadik elképzelés – az egyidejűleg növekvő falak modellje – tűnik a legvalószínűbbnek. A nanocsövek katalitikus képződése nem különbözik jelentősen azoktól a folyamatoktól, melyek során, fémfelületeken különböző szénforrásokból 1000 °C alatt grafitszerű anyagok képződnek. A képződött szénforma morfológiája és szerkezete függ a fémrészecske minőségétől és méretétől. A grafitos formák létrehozásában leghatásosabbnak a Fe, Co és Ni bizonyultak. Ennek oka lehet e fémek szénhidrogének bontásában mutatott katalitikus aktivitása, képességük metastabilis karbidok létrehozására, valamint a szén diffúziójának extrém magas sebessége a fémrészecskében. Derbyshire és munkatársai kimutatták<sup>64</sup>, hogy a szén beleoldódik a fémbe, majd lehűlés után kiválva vékony, összefüggő, tökéletesen kristályos grafitréteget képez annak felületén. Amikor a fémrészecske mérete a néhány mikronos tartományban van, szénszálak képződnek. Baker általános mechanizmust javasolt a szénszálak növekedésére<sup>66</sup>, mely a mai napig alapját képezi szinte az összes újabb elméletnek (2.7. ábra). Az első lépésben a szénhidrogén adszorbeálódik a fémrészecske felületén és a C–H, valamint a C–C kötések felszakadása után a szén beoldódik a fémbe. A második lépésben a szén a fémen belül a hidegebb részre diffundálódik, majd ott kiválik a felületen. Mivel a felületre érkező szénhidrogénáram sokkal nagyobb, mint a fémrészecskén keresztül történő diffúzió sebessége, a szén a felület közelében feldúsul, és réteget képez a felületen. A felületi diffúzió tovább szállítja azt a szénszál irányába, és kialakítja annak külső grafitos falát. A negyedik lépésben a katalizátort szénréteg borítja be dezaktiválva azt, így a szénszál növekedése befejeződik.





**2.7. ábra** Baker által javasolt növekedési mechanizmus (balra);

Szén nanocső növekedése (a) gyenge, (b) erős fém–hordozó kölcsönhatás esetén (jobbra)<sup>67</sup>

A hordozó–fém kölcsönhatást tekintve, ha ez a kölcsönhatás erős, akkor a fémrészecske nem szakad el a hordozótól, és a szénszál növekedése ebből a magból indul ki. Ha ez a kölcsönhatás gyenge, akkor a növekvő szénszál maga előtt tolja a hordozótól elszakadt fémrészecskét (2.7. ábra).

Kanzow és munkatársai feltételezték, hogy a szilárd részecske felületén az abban feloldódott, majd túltelített oldatot képező szén grafitsíkként válik ki, majd a kivált és folyamatosan növekedő grafitsík elér egy méretet, amikor a rendszer kinetikai energiája már meghaladja az adszorpciós erőket, így a grafitsík leválik és egyfalú szén nanocsövek képződnek<sup>68</sup>.

#### 2.1.2.6. Szén nanocsövek tisztítása

A szén nanocsövek tisztítása rendkívül fontos lépés a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából. A szintézis során sok olyan anyag marad a termékben, mely kedvezőtlenül befolyásolná felhasználhatóságukat. A „melléktermékek” általánosan három csoportra oszthatók; (i) a katalizátor (melyet megtalálunk mind a lézeres elpárologtatás termékében, mind a katalitikusan előállított minta esetében), (ii) az amorf szén (mely mellett más szénformák is fellelhetők, például szénszálak, grafitos részecskék, egyéb szén nanoszerkezetek) mely ugyancsak minden szintézis módszernél keletkezik kisebb vagy nagyobb mennyiségekben, valamint (iii) a katalitikus szintéziseknél a hordozó. Bizonyos tisztítási eljárások egy lépésben próbálják meg a nemkívánatos anyagok eltávolítását, mások első lépésben a katalizátort és a hordozót, majd a második lépésben a nem nanocső jellegű szénét távolítják el<sup>69,70,71,72</sup>.

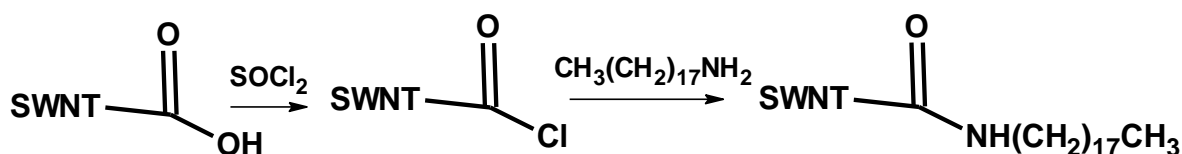
#### 2.1.2.7. Szén nanocsövek funkcionalizálása

A szén kémiájának fejlődése során számos, a különböző szénmódosulatok oxidációjával<sup>73,74,75</sup>, illetve az azok felületén lévő oxigéntartalmú csoportokkal foglalkozó<sup>76,77</sup> publikáció jelent meg az irodalomban. Felmerül a kérdés, hogy vajon miért ne lehetnének ezek a jól ismert módszerek eredményesek a nanocsövek esetében is?

A nanocsövek tisztításakor elsősorban oxidációs eljárásokat használnak a szintéziskor keletkező amorf szén eltávolítására. Több kutatócsoport is vizsgálta a nanocsövek gázfázisú oxidációval történő tisztítását<sup>83,84</sup>. Ajayan és csoportja azt tapasztalta, hogy az oxidáció hatására a nanocsövek végén a félfüllerén szerkezet megbomlik, és a szénatomok további oxidálásával a megkezdett réteg eltávolítható, a reakció eredményeként pedig oxigéntartalmú funkciós csoportok (karboxil-, karbonil- és hidroxil) alakulnak ki a felületen. Deng és munkatársai írták le a nanocsövek ózonos oxidációval történő funkcionalizálását<sup>85</sup>. Kimutatták, hogy a szerkezetükben lévő hatszögek magasabb száma miatt a nanocsövek – a C<sub>70</sub> fullerénhez hasonlóan – sokkal kevésbé oxidálhatók ózonnal, mint a C<sub>60</sub>.

Rao és munkatársai kísérleteikben különböző oxidáló ágenseket hasonlítottak össze (cc. HNO<sub>3</sub>, cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, királyvíz, KMnO<sub>4</sub>/sav, KMnO<sub>4</sub>/lúg, OsO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>-NaIO<sub>4</sub>, HF/BF<sub>3</sub>). Azt tapasztalták, hogy a reakció alatt nemcsak a csővégek nyíltak fel, hanem a kezelés idejével arányosan csökkent a csövek külső átmérője, tehát a külső héjak is oxidálódtak. Sav-bázis titrálással határozták meg a keletkező fenolos hidroxil- és karboxilcsoportok számát; kimutatták, hogy savas funkciós csoportok salétromsavas kezelés hatására képződnek a legnagyobb számban ( $2,5 \cdot 10^{20}$  savhely/g).

A felsorolt oxidációs eljárások megegyeznek abban, hogy alkalmazásukkor tulajdonléppen aktiváljuk a nanocsöveket<sup>88</sup>, melyek ezután számos olyan reakcióban lesznek aktívak, melyekben a kiindulási nanocsövek inertnek mutatkoztak. Az előzetesen funkcionalizált nanocsövek további módosítására alkalmas módszert dolgozott ki Rao és csoportja<sup>89,90</sup>. A salétromsavval kezelt egyfalú nanocsöveket SOCl<sub>2</sub>-dal vitték reakcióba, melynek eredményeképp a felületi karboxilcsoportok klórkarbonil-csoportokká (–COCl) alakultak át (2.8. ábra). Ezeket aztán amidációs reakciókban oktadecil-aminnal (ODA) vagy alkilaril-aminnal hozzák össze. Óriási mértékben megnövelhető a nanocsövek vízzoldhatósága, ha az amidációs reakcióban glükózamint használunk fel reagensként<sup>91</sup>.



**2.8. ábra** Salétromsavval kezelt szén nanocső tionil-kloriddal és oktadecil-aminnal történő funkcionizálásának sematikus ábrája

Margrave és munkatársai fluort kötöttek kémiaiag egyfalú szén nanocsövek felületéhez<sup>92</sup>. Kimutatták, hogy reakciót 423-598 K között végezve akár C<sub>2</sub>F sztöchiometriájú termékek is létrejöhetnek, de a reakcióhőmérséklet további emelése a nanocsövek irreverzibilis károsodásához vezet. Ugyanakkor az is kiderült, hogy a kémiaiag kötött F-atomok hidrazinnal vagy más erős nukleofil reagenssel (például Grignard-reagens) eltávolíthatók a nanocsövek felületéről<sup>93,94</sup>.

Iijima és munkatársai polimer molekulákat építettek nanocsövekre ultrahangos besugárzás segítségével<sup>96</sup>. Az ultrahangos kezelés ún. „hot spot”-okat hoz létre a nanocsövek és szerves vegyületek keverékében. Ezekben a forró pontokban a nyomás és a hőmérséklet nagyon magas értékeket vehet fel, miáltal a poli(metil-metakrilát) elbomlik és aktiválódik is egyben. A kezelés hatására a nanocsövek felületén hibahelyek képződnek, melyekhez hozzákapcsolódnak az aktív szerves csoportokat tartalmazó polimerek.

### 2.1.3. Szén nanocsövek tulajdonságai

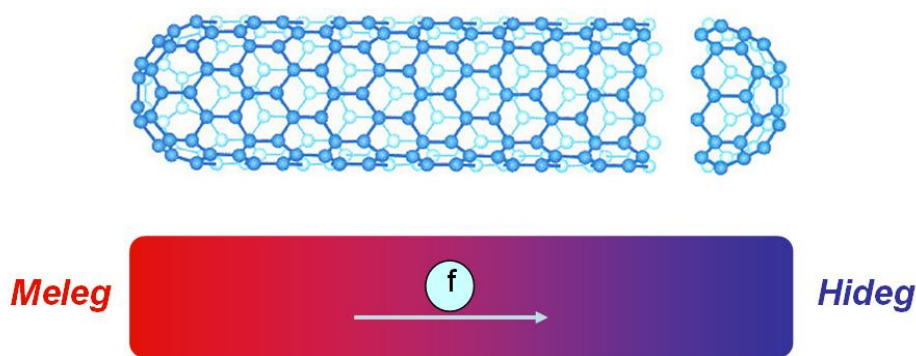
A nanocsövek különleges tulajdonságait a méretük, a szerkezetük és a felépítésük együttesen határozza meg. A nanocsövek hossz tengelye mentén az atomok szabályos elrendeződésben helyezkednek el, hasonlóan egy hengerré tekert, egy atomi réteg vastag grafitsíkhoz, és ez a nagyon szigorú topológia biztosítja, hogy a nanocsövek tengelyirányban mutatott tulajdonságai a grafit síkbeli tulajdonságaihoz hasonlíthatnak. Ilyen tulajdonságok a jó vezetőképesség, mechanikai szilárdság, vagy a kémiai ellenálló képesség.

Méretük és morfológiájuk folytán nagy a felületük, ami mechanikai és kémiai alkalmazásoknál teszi az anyagot értékesé. A többfalú nanocsövek BET felülete néhány száz négyzetméter grammonként, ami jóval nagyobb a grafit fajlagos felületénél, viszont jóval kisebb, mint az amorf szén felülete. Az egyfalú nanocsövek fajlagos felülete egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többfalúaké. A szén nanocsövek igen könnyű anyagok. Az egyfalúak sűrűsége néhány tized g/cm<sup>3</sup>, míg a többfalúaké ennek kétszerese, háromszorosa is

lehet. Sűrűségüket, mint a többi jellemző fizikai paramétert, az előállítás módszere és a tisztítás foka jelentősen befolyásolja<sup>97,98,99,100</sup>.

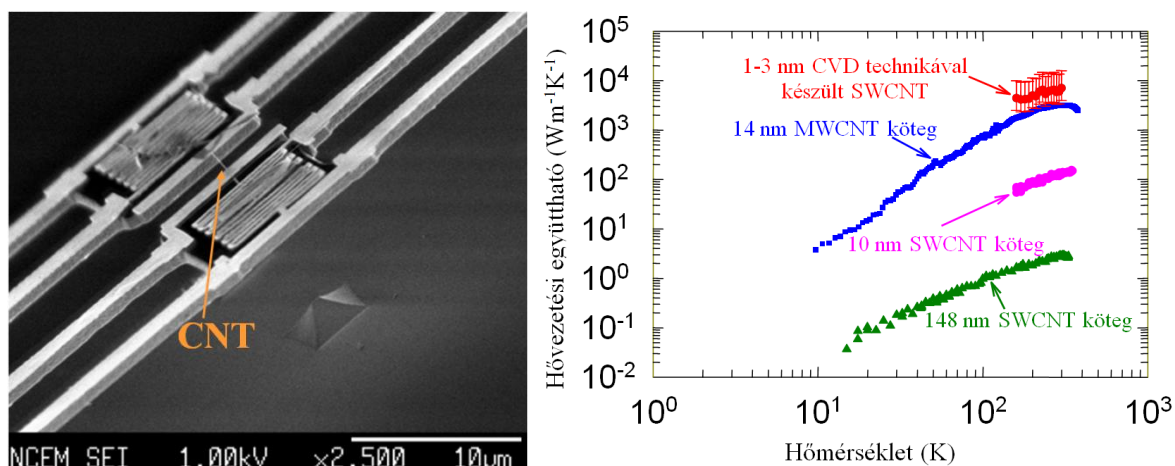
A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai is különlegesek. Szakítószilárdságuk példa nélküli, 75-ször nagyobb az acélénál, de még a régebből ismert szénzálaknál is 10-15-ször erősebbek, noha sűrűségük csak hatoda az acélénak. Emellett rendkívül rugalmasak, akár 90°-os hajlítást is kibírnak és a hajlító erő megszűnése után felveszik eredeti alakjukat<sup>101</sup>. Atomerő mikroszkópos (AFM) mérések alapján, a tengely irányú hajlítási modulus TPa nagyságrendbe esik ezen anyagok esetében<sup>102,103</sup>. A nanocsövek ezen fizikai és mechanikai tulajdonságait nem csak a csöves szerkezetnek köszönhetik, hanem a bennük lévő erős C-C kötésnek is. Mindezen tulajdonságok miatt a szén nanocsövek rendkívül fontos szerepet játszhatnak a könnyű, ugyanakkor nagyon erős anyagok szintézisében.

Említésre méltó a nanocsövek hővezetési tulajdonságaik is. Egyedülálló SWCNT esetében, hő hatására, fonon áram indul meg a melegebb részekről a hidegebb részek felé (2.9. ábra). A kis geometriai szórásnak köszönhetően a fononok átlagos szabadúthossza („ $l$ ”) nagy, ill. az erős szén-szén  $sp^2$  kötéseknek köszönhetően igen nagy sebességgel („ $v$ ”) mozoghatnak a fononok, mely a  $k = 1/3 C \cdot v \cdot l$  hővezetési együtthatóra irányuló összefüggés<sup>104</sup> alapján kiugróan magas hővezetési együtthatót biztosít a szén nanocsöveknek.



**2.9. ábra** Szén nanocsövek belsejében létrejövő fonon áramlás sematikus képe

Hone-nak sikerült elérni konkrét eredményeket a szén nanocsövek hővezetőképességének vizsgálatát illetően<sup>105</sup>. Munkája során, kollégáival különböző szén nanocsöveket, nanocső kötegeket vizsgáltak a 2.10. ábrán látható kísérleti elrendezésben.



**2.10. ábra** Szén nanocsövek hővezetési együtthatójának mérésére szolgáló berendezés (balra) és a különböző szén nanocsövek hővezetési együtthatói a hőmérséklet függvényében (jobbra)

A mérési eredmények is azt mutatták, hogy az egyedülálló egy- és többfalú szén nanocsövek hővezetési együtthatója 300 K hőmérsékleten megközelíti a  $12000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  értéket. Az is kiderült, hogy a CNT kötegekben ez az érték nagymértékben csökken a csövek kapcsolódásából származó hőellenállás miatt, viszont ez a hatás nem mutatkozik olyan jelentősen a többfalú nanocső kötegek esetében (2.10. ábra).

#### 2.1.4. Szén nanocsövek felhasználási lehetőségei

A szén nanocsövek egyik legfontosabb felhasználási területe üreges szerkezetük miatt a gázok adszorpciója. Egyfalú nanocső kötegek esetén kétféle adszorpciós centrum különböztethető meg: az egyik a nanocsövek belsejében, a másik pedig a kötegek intersticiális járataiban található. Ez a szerkezet előrevetíti nagymennyiségű gáz tárolásának lehetőségét. Fujiwara és csoportja vizsgálta a nitrogén és az oxigén adszorpcióját különböző módon kezelt egyfalú nanocsöveken<sup>106</sup>.

A nanocsövek hidrogéntároló képességének kutatása környezetvédelmi okokra vezethető vissza. Sokan a jövő energiaforrását látják a hidrogénben, de egyelőre tárolását még nem sikerült az Amerikai Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériumának hidrogénprogramja által előírt mennyiségben megvalósítani (6,5 tömeg%). Grafitot, szénszálakat és nanocsöveket használva a kísérletek alapjául, az egyes kutatócsoportokban egymásnak ellentmondó eredmények születtek. Baker és csoportja kiugróan magas hidrogénadszorpciót mért ( $>65$  tömeg%)<sup>107</sup>, amit másoknak nem sikerült reprodukálni. A legelső biztató eredményeket egyfalú nanocsöveken Dillon és munkatársai kapták<sup>108</sup>, ők 5-10

tömeg%-ban tárolt hidrogénről számoltak be. Mellor eredményei is megközelítették a minisztérium által optimálisnak tartott értéket<sup>109</sup>.

Hamar kiderült, hogy a többfalú szén nanocsövek nem vehetik fel a versenyt az egyfalú nanocsövekkel, ugyanis a hidrogén nem képes behatolni a koaxiális nanocsőpalástok közé, így gázok tárolására csak a belső cső és a legkülső cső felülete jöhet számításba. Az eddig kapott eredmények 0,05 és 0,7 tömeg% hidrogén között változnak a nyomás és a hőmérséklet függvényében. Az elektrokémiai hidrogéntárolást is kipróbálták egyfalú nanocsöveken. Nützenadel és csoportja 1,95 tömeg% hidrogént adszorbeáltatott, ami kb. 30 %-kal lecsökkent száz töltés–kisülés ciklus után<sup>110</sup>.

A szénszálakat már évtizedek óta alkalmazzák a műanyagok erősítőanyagaként kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően. Ezek a termékek jól hasznosíthatók az űrhajózásban, technikai sportágak sportszereinek előállításakor, építkezéseken és mindezek mellett elektronikai és egészségügyi segédeszközként való felhasználásuk is egyre széleskörűbb. A szálerősítés egyik legfontosabb oka az, hogy a két komponens, a szál és a polimermátrix egyesítése egy olyan új anyagot eredményez, amelynek tulajdonságai jobbak, mint a komponenseké külön-külön. A kompozitokban a rendkívül merev szál hordozza a terhelést, míg a polimer közvetíti azt a szálak között. A szénszálak mellett a hasonló tulajdonságokkal bíró nanocsövek is alkalmasak arra, hogy polimererősítő-anyagként használjuk őket kompozitokban, és így rendkívül könnyű, ugyanakkor nagyon erős terméket hozzunk létre<sup>111</sup>.

Az egyik elsőként alkalmazott, polimer/nanocső kompozitanyagok előállítására alkalmas módszer a monomerek *in situ* polimerizálása az erősítőanyag jelenlétében<sup>112</sup>. A reakció alatt az iniciátor megbontja a nanocső konjugált  $\pi$ -kötésrendszerét, és így a nanocső kémiaiilag kötődik a polimerhez. Egy másik módszer szerint a megolvasztott polimert keverjük össze a nanocsövekkel<sup>113</sup>. Jin és munkatársai nagyon homogén poli(metil-metakrilát)/nanocső kompozitokat állítottak elő ezzel a módszerrel. Kimutatták, hogy kis mennyiségű poli(vinilidén-fluorid) hozzáadása segítette az alkotórészek egymás közti keveredését, és ezzel még előnyösebb tulajdonságú termékeket nyertek<sup>114</sup>.

Ajayan és munkatársai<sup>116</sup> epoxi/többfalú nanocső kompozitok nyújthatóságát és összenyomhatóságát vizsgálták: az utóbbi modulusa (4,5 GPa) nagyobbak mutatkozott az előbbiéénél (3,7 GPa). Ezt azzal magyarázták, hogy a terhelés átvitelében a nyújtásnál csak a külső héjak játszanak szerepet, míg összenyomásnál az összes réteg igénybe van véve. Elektronmikroszkópiás vizsgálatok alapján a szerzők szerint az epoxi/szén nanocső kompozitok fizikai tulajdonságait az egyfalú nanocsövek esetén a nanocsövek egyenletes

elkeverésének foka, többfalú nanocsöveknél pedig a töltőanyag polimermátrixhoz viszonyított aránya határozza meg<sup>117</sup>.

A szén nanocsövek nemcsak kitűnő mechanikai sajátságaikkal befolyásolhatják a velük képzett kompozitanyagok tulajdonságait, hanem elektromosan vezető vagy félvezető jellegükkel is. Sandlernek és munkatársainak sikerült az egyébként szigetelő tulajdonságokkal bíró epoximátrixba kis mennyiségben nanocsövet tölteni, és ezzel alapjaiban megváltoztatni annak elektromos jellegét<sup>118</sup>. Az így, igen intenzív keveréssel előállított kompozit vezetőképessége  $10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ -re nőtt anélkül, hogy a mátrix elvesztette volna igen előnyös mechanikai tulajdonságait. Nemcsak szigetelő, hanem vezető polimerek kompozitanyagokban való használatára is találunk példákat az irodalomban<sup>119</sup>.

A szén nanocsövekkel erősített polimerek a könnyű és erős kompozitok új családját jelenthetik, melyek például a repülőgépgyártásban válhatnak nélkülözhetetlenné, bár luxusalkalmazásokban már néhány éve léteznek: a 2006-os Tour de France kerékpárverseny győztese például olyan kerékpárt használt, melynek a szénszálazás vázát szén nanocsövekkel erősítették meg, és a rendkívül erős váz így mindössze 1 kg volt.

Szén nanocsövekből szupererős fonalat lehet fonní polivinilalkohol segítségével. A néhány mikron átmérőjű szálak hossza akár több száz méter is lehet és a fonálból szőtt ruhaanyagok mechanikailag ellenállóbbak lehetnek bármely más ismert természetes vagy mesterséges anyagnál. Szokás az anyagok szívósságát azzal a tömegegységre jutó energiával jellemezni, amit az anyag szakadás – vagy törés – nélkül képes elnyelni. A szén nanocső fonalakra tizenhét-szer nagyobb (570 J/g) értéket mértek a golyóálló mellényekben jelenleg használatos kevlarhoz viszonyítva, és négyszer nagyobb a legerősebb természetes anyagra, a pókselyemre vonatkozó értéknél<sup>120</sup>.

Érdekességként megemlíthető, hogy nemrégiben a szaracénok híres, damaszkuszi acélból kovácsolt kardjának titkára derült fény. Egy XVII. századi kard elektronmikroszkópos vizsgálatából megállapították, hogy a speciális kezelés hatására a kard éle szén nanoszerkezeteket – nanocsöveket és szénszálakat – tartalmazott. A kutatók valószínűsítik, hogy a kard ennek is köszönhette bámulatos mechanikai tulajdonságait<sup>121</sup>.

A szén nanocsövek katalizátorhordozóként történő felhasználása is igen széles körű. Mivel ez a terület szerves része a munkámnak, ezért ezt a témát külön, a következő fejezetben tárgyalom.

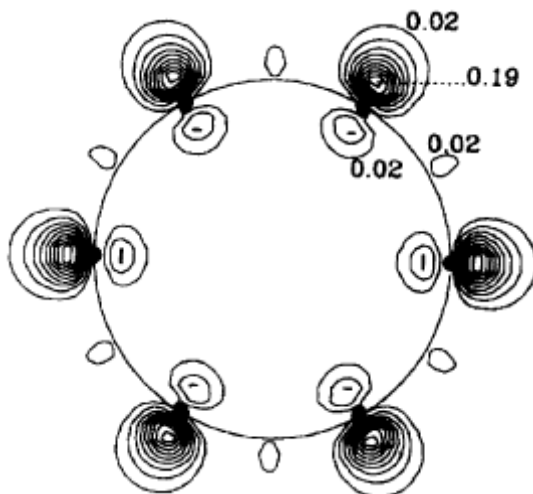
### 2.1.5. Szén nanocsövek, mint katalizátorhordozók

#### 2.1.5.1. Fém- és gáz-szén nanocső kölcsönhatások

A szén nanocsövek kiemelkedő mechanikai, termikus, adszorpciós és elektromos tulajdonságaiknak köszönhetően, kutatások százai irányultak eme egyedi anyagok katalizátorhordozóként történő alkalmazására. Más szén allotróp vagy oxid típusú hordozókhoz képest a CNT által hordozott fém és fém-oxid nanorészecskék sokkal nagyobb aktivitást és stabilitást mutatnak számos oxidatív és redukív heterogén katalitikus reakcióban.

Az elektronikai tulajdonságok tekintetében számos különbség mutatkozik más szén allotrópokhoz képest. Elméleti számítások alapján, jelentős a változás az átmenti fémekkel való kölcsönhatások tekintetében a szén nanocsövek és grafit allotrópok között<sup>122</sup>, melynek egyik magyarázata a CNT külső falának görbületéből adódó torzult  $\pi$ -elektron felhő<sup>123,124</sup> (2.11. ábra).

A kötőhelyek energetikáját nagyban befolyásolja a hordozó szerkezete. Serp és munkatársai számoltak be arról, hogy nikkelfém esetében a fém-hordozó kölcsönhatás erőssége tendenciaszerűen, érzékenyen változik a különböző görbületű szénhordozók (grafittól az egyfalú szén nanocsövek) esetében<sup>125</sup>. Ezek mellett a különböző felületi görbülettel rendelkező szeneken hordozott nikkelfém részecskék mágneses momentuma is változik; akár még a töltés áramlás iránya is változhat.



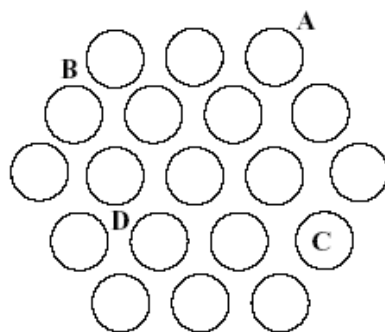
2.11. ábra Töltéseloszlás egy (6,0) CNT keresztmetszet esetében<sup>126</sup>

A nanocsövek sajátos szerkezetükből adódóan is egyedi adszorpciós tulajdonságokat eredményeznek. Igen nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ami SWCNT esetében elérheti az



1000 m<sup>2</sup>/g-ot, MWCNT esetében 230 m<sup>2</sup>/g-ot, és emellett sajátos pórusméret-eloszlást mutatnak.

Az egyfalú szén nanocsövek esetében az adszorpció történhet a csövek belsejében (pórusokban), az SWCNT kötegek intersticiális helyein, a „háromszög” csatornában a csövek között, a kötegek külső felszínén, vagy a kötegeket határoló csövek érintkezésénél (2.12. ábra). A többfalú szén nanocsövek esetében a köteges elrendeződés kisebb mértékű, ebben az esetben az adszorpció történhet az aggregált csövek közötti pórusokban, a cső belsejében vagy a külső falon.



**2.12. ábra** A különböző adszorpciós helyek egyfalú szén nanocsövek esetében; (a) külső felszín; (b) „árok”; (c) belső pórusok; (d) intersticiális helyek

#### 2.5.1.2. Szén nanocső hordozott katalizátorok előállítása

A szén nanocső hordozós katalizátorok előállítására leggyakrabban alkalmazott módszerek a nedves közegű impregnálás<sup>127,128,129,130,131</sup>, az ioncsere<sup>132</sup>, a fémorganikus ojtás<sup>133</sup>, az elektron nyalábbal történő elpárologtatás<sup>134,135</sup> és a lecsapás<sup>136</sup>. Ezek a technikák átlagosan 1,5-10 nm átmérőjű katalizátor szemcséket eredményeznek a hordozó felszínén. A hordozó-katalizátor közötti kölcsönhatások nagy szerepet játszanak a katalizátor szemcsék részecskeméretében és felszíni eloszlásában is.

Közvetlenül a CNT szintézist követően – a szintézis metodikától függően – a nanocsövek felszíne több-kevesebb hibahelyet hordoz. A hibahelyek száma nagyban befolyásolja a katalizátor készítés kimenetét. Zhong és munkatársai különböző szén allotrópokra (MWCNT, SWCNT, aktív szén, grafit) vittek fel átmeneti fémeket<sup>137</sup>. Az SWCNT és grafit esetében nem tapasztaltak fémbevonatot, illetve fém részecskéket a hordozókon az alacsony számú hibahelyeknek köszönhetően. Ezzel ellentétben, a MWCNT hordozó, illetve aktív szén esetében 5-15 nm átmérőjű fém nanorészecskéket találtak a hordozók felszínén.

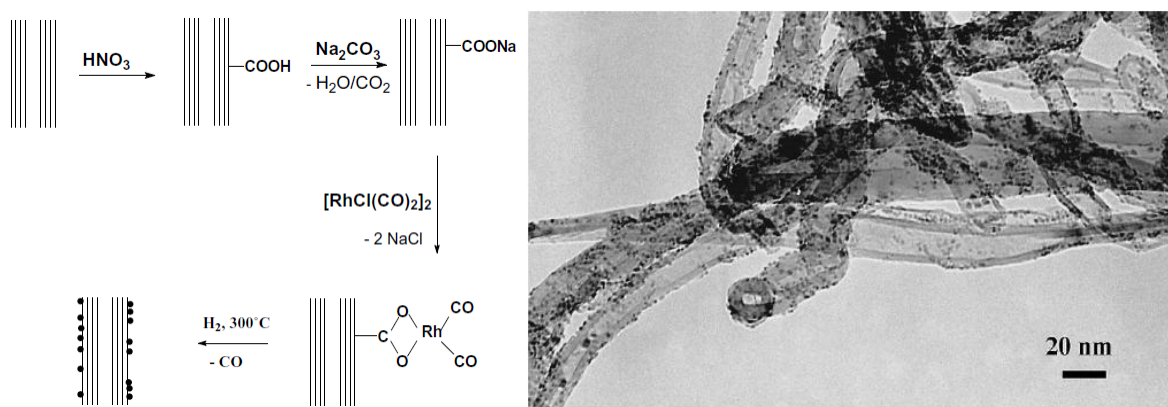
A hibahelyek száma mellett nagy különbségek adódhatnak az alkalmazott fémek természetéből fakadóan. Zhang és munkatársai különböző fémeket vittek fel SWCNT hordozóra<sup>134</sup>. A gyengébb kölcsönhatást kialakító fémek esetében (arany, vas, alumínium, ólom) a felületen diszpergált, ~5 nm átmérőjű nanorészecskéket tapasztaltak. A palládium és nikkel fémekkel ~1nm átmérőjű nanorészecskékkal borított nanocsöveket, míg a titán esetében összefüggő, ~1 nm vastag fémbevonatot kaptak.

A sajátos hibahelyek és fémek természete mellett a nanocső hordozó előzetes tisztításával, hibahelyek létrehozásával, illetve más funkcionálizálási procedúrákkal tovább befolyásolhatóak a katalízis szempontjából fontos paraméterek. Amint azt már a *2.1.2.7. fejezetben* tárgyaltuk, az egyik, talán legismertebb felületmódosítási módszer (illetve számos további funkcionálizálás alapja), mellyel oxigén-tartalmú funkciós csoportok alakíthatóak ki a salétromsavval történő kezelés.

Lordi és munkatársai egy lassú, salétromsavval történő funkcionálizálást alkalmaztak, melyben a felületi csoportok kialakítása mellett sikerült minimálisra csökkenteni az egyfalú szén nanocsövek amortizációját<sup>131</sup>. Ezt az előkezelést követően, nedves közegű impregnálással ( $K_2PtCl_6$  etilén-glikolos oldatát alkalmazva) 1-2 nm átmérőjű platina részecskéket sikerült kialakítani 10 tömeg%-os koncentrációban.

Többfalú szén nanocsövek esetében a salétromsavas kezelést követően sikerült vizes közegben, ezüst-nitrát prekursorból viszonylag szűk méreteloszlású, ~10 nm átmérőjű ezüst részecskéket a felszínre vinni<sup>133</sup>. Az előkezelés nélkül – a szén nanocső kémiai inertségének köszönhetően – csak kevesebb, de nagyobb átmérőjű ezüst részecskéket tapasztaltak. Az oxidatív előkezelés által eredményezett kisebb katalizátorszemcse átmérőről és jobb felszíni eloszlásukról több publikáció is bizonyosságot tesz<sup>138,139,130,140</sup>. A minél hatékonyabb katalizátorok elkészítésének érdekében a salétromsavas kezelés mellett számos egyéb oxidatív előkezelési módszer ( $HF-BF_3$ ,  $OsO_4$ ,  $KMnO_4$ <sup>141,142</sup>) is alkalmazható.

A fémorganikus ojtás során fémorganikus komplexeket rögzítenek szén nanocsövek felszínére. A kezeletlen szén nanocsövek felszíni  $\pi$ -elektronjainak a komplexek általi koordinálása csak gyenge kölcsönhatásokat eredményez<sup>143</sup>. Előzetes felületi kezeléssel erősebb koordináció érhető el, mint ahogy azt Banerjee és társa Wilkinson komplex<sup>144</sup> és  $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ <sup>145</sup> vegyületekkel bizonyították. Giordano és csapata  $[RhCl(CO)_2]_2$  komplex-szel történő átmeneti kezeléssel állított elő finom eloszlású (1,5-2,5 nm átmérő), nagy százalékban tartalmazó (10 tömeg%), többfalú nanocső hordozott Rh katalizátort (*2.13. ábra*)<sup>133</sup>.



**2.13. ábra** Fémorganikus ojtással előállított Rh/MWCNT katalizátor: Az előállítás menete (balra) és a katalizátorról készült TEM felvétel (jobbra)

A katalizátorszemcsék nem csak a nanocsövek külső felszínére, hanem azok belsejébe is bejuttathatóak. Az ilyen típusú katalizátorok előállításának első lépése a nanocsövek végeinek felnyitása. Ez történhet a már említett oxidatív kezelések optimális kivitelezésével<sup>146,147,148</sup>, illetve atomerő mikroszkópiás tű segítségével<sup>149</sup>, nagyenergiájú örléssel<sup>150</sup> és fém katalizált nanocső roncsolással<sup>151,152</sup> is.

Ajayan és csapata egy egyszerű, de ötletes módszert dolgozott ki a nyitott nanocsövek belsejébe történő fémbejuttatásra<sup>153</sup>. A kísérletek során alacsony olvadáspontú fémeket (ólm és bizmut) – a kapilláris erőket kihasználva – juttattak a csövek belsejébe. Ugarate hasonló módon ezüst-nitrát oldadékot vitt be nanocsövek belsejébe, melyet azután a mikroszkóp elektronnyalábjának energiáját kihasználva elemi ezüstké alakított<sup>154</sup>.

A fémek nanocsövek belsejébe történő juttatása – fentieknél egyszerűbb módszerekkel – megfelelő oldószer és fém prekursor alkalmazásával is történhet<sup>146,147</sup>. C. Wangnak és csapatának  $\text{RuCl}_3$  acetonos oldatát felhasználva sikerült a fém nagy részének (~80 %) a csövek belsejébe történő bevitelét megoldania<sup>155</sup>. A módszer lényege, hogy a nanocső belsejét jól nedvesítő acetont lassú elpárologtatása során a ruténium-só a csövek belsejébe koncentrálnak. Megfelelő hőkezelés után, 2-4 nm átmérőjű részecskéket tapasztaltak a nanocsövek belsejében.

### 2.5.1.3. Szén nanocső hordozott katalizátorok tesztelése

A fentebbiekben taglalt, a katalízis szempontjából is kedvező tulajdonságokat számos katalitikus alkalmazás bizonyítja. A szén nanocsövek, mint katalizátorhordozók pozitív hatásairól számos egyéb publikáció számol be, melyekből néhány példát emeltem ki ebben a fejezetben.

Többfalú szén nanocső hordozott platina katalizátorok esetében – más hordozókkal összehasonlítva – nagyobb katalitikus aktivitások érhetőek el az olyan reakciókban, mint például nitrogén tartalmú szerves vegyületek nedves közegű katalitikus oxidációja<sup>156</sup>, egyéb, a környezetre veszélyes szerves szennyezők lebontása<sup>157</sup>, ammóniából történő H<sub>2</sub>-gáz termelés<sup>158</sup> vagy izopropil-alkohol dehidrogénezés<sup>159</sup>.

Szén nanocső hordozott ródium katalizátorral – a fajlagos felületbeli különbségek ellenére is (MWCNT: 180 m<sup>2</sup>/g; aktív szén: 700 m<sup>2</sup>/g) – jelentősebb katalitikus aktivitást sikerült elérni aktív szén hordozós mintákhoz képest fahéjsav-aldehid hidrogénezési reakciókban<sup>133</sup>. Egy másik esetben, ródium katalizátorral – alumínium-oxid hordozóhoz képest – NO bontási reakciókban sikerült nagyobb konverzió értékeket elérni hasonló paraméterek mellett<sup>160</sup>. Ciklohexanol dehidrogénezési reakcióban a nanocső hordozott kobalt katalizátorok bizonyultak a leghatékonyabbnak aktív szén hordozós társaikhoz képest<sup>161</sup>.

Fémorganikus ojtással készített [HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/MWCNT katalizátorokkal magasabb konverzió értékeket, illetve *n*-butilaldehid regioszelektivitást értek el propilén hidroformilezési reakciókban. Egyes kísérletekben sikerült egyfalú nanocsőveken hordozott átmeneti fém katalizátorokra növeszteni további nanocsőveket<sup>162,163</sup>. Nhut és csapata egy dimenziós zeolit kristályokat szintetizáltak a nanocsővek belső morfológiájának kiaknázásával<sup>164</sup>.

## 2.2. Fém nanorészecskék

Amint azt a bevezetésben említettem, rengeteg anyagi juttatás és kutatás irányul a heterogén katalitikus reakciók fejlesztésére. Ezek az erőfeszítések számos esetben összemosódnak a nanotechnológiai fejlesztésekkel a fém nanorészecskék katalízisben történő alkalmazásában. A fém nanorészecskék kicsiny méretüknek köszönhetően nagy felszín/térfogat aránnyal rendelkeznek, emellett a katalízisben fontos élek és sarkok száma is kiemelkedő a tömbi fázishoz képest. Ezen indokokból kifolyólag számos publikáció foglalkozik a különböző szerkezetű fém nanorészecskék szintézisével.

### 2.2.1. Fém nanorészecskék előállítása

A nanorészecskék méretének és alakjának kontrollálhatóságát több kutatócsoport is vizsgálta. El Sayed és munkatársai több szempontból körüljárták a problémát<sup>165</sup>. Nátrium-poliakrilát (SPA) jelenlétében, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> prekuzort alkalmazva, azonos hőmérsékleten és oldószerben, csak a védőmolekula arányának változtatásával különböző alakú nanorészecskéket állítottak elő hidrogénes redukcióval. 1:1 arányt választva döntően kocka

alakú részecskéket kaptak  $d=11,0\pm0,5$  nm átlagos részecskemérettel. 5:1 arány esetén a részecskék zöme tetraédes morfológiával rendelkezett és  $d=7,0\pm0,5$  nm méretűek voltak.

Később, ugyanez a csoport változtatta az alkalmazott védőmolekulát, a redukálószer és a közeg pH-ját<sup>166</sup>. Jellemzően (76 %) tetraédes formát kaptak, ha poli(vinil-pirrolidon) (PVP) volt a stabilizáló molekula, és hidrogén gáz segítségével végezték a redukciót. Hasonló körülmények között, de poliakrilát-iont alkalmazva enyhén lúgos közegben (pH=9), a részecskék alakja 61 %-ban kocka volt. Közel gömb alakú nanorészecskéket (85 %) sikerült előállítani alkoholos redukcióval PVP jelenlétében. A részecskék átlagos mérete poliakrilát alkalmazásakor  $\sim 7$  nm, PVP esetén  $\sim 5$  nm volt.

Miyazaki és csoportja szintén a védőpolimer minőségének változtatásával valósította meg fém nanorészecskék alakszelektív szintézisét<sup>167,168</sup>.  $K_2PtCl_4$  prekursorból kiindulva, hidrogénes redukcióval SPA, PVP, és poli(N-izopropil-akrilamid) (NIPA) jelenlétében készítettek Pt nanorészecskéket: NIPA jelenlétében köbös, PVP jelenlétében tetraédes, míg SPA-t alkalmazva hexagonális nanorészecskék keletkeztek. Kimutatták, hogy a hőmérséklet mellett a fém/polimer arány is befolyásolja a részecskék alakját.

A fém nanorészecskék alakkontrolljának mechanizmusa még mindig vita tárgya. Miyazaki csoportja az (100) és (111) kristálylapok eltérő relatív növekedési arányának tulajdonítja az effektust<sup>167,168</sup>, Bradeley szerint a fém nanorészecske felülete és a polimer közötti kölcsönhatás az alakot meghatározó tényező<sup>169</sup>.

Shiraishi és munkatársai a Pt:polimer arány változtatásának hatását vizsgálták<sup>170</sup>. A polimer arányának növelésével a részecskeméret csökkenését és egyre szűkebb méreteloszlását tapasztalták. A nanorészecskék aggregációjából létrejövő nagyobb klaszterek száma csökkent a polimer arányának növelésével. Inaba és csoportja<sup>171</sup> SPA jelenlétében végzett hasonló kísérleteket. Vizsgálták a polimer moláris tömegének és a szintézis hőmérsékletének hatását a részecskék méretére és alakjára. Zömében 10 nm nagyságú, szűk méreteloszlású, kocka alakú részecskéket kaptak, ha  $M_w=5100$  molekulatömegű SPA-t alkalmaztak 1:12 Pt:polimer arányban 25 °C-on.

Nanorészecskék aggregációját tanulmányozták Tang és munkatársai<sup>172</sup>. PVP jelenlétében 1 órás hidrogénes redukcióval „hópehely” morfológiájú 5-10 nm nagyságú aggregátumokat kaptak, melyek 4-8 db 2 nm nagyságú nanorészecskéből épültek fel. Ha a polimer:Pt arányt növelték jól diszpergált nanorészecskéket kaptak, melyek morfológiájára egyre inkább a tetraédes struktúra lett jellemző. Az aggregátumok képződését diffúzió kontrollált aggregációs modellel értelmezték. A részecskék az oldatban különböző morfológiával képződnek, diffundálnak, és aggregálódnak. Feltételezhető, hogy a PVP jobban

adszorbeálódik az (111) kristálylapokon, mint máshol, lassítva annak növekedését, így jön létre a tetraéderes forma. A részecskék adhéziója hozza létre a hópehely struktúrát.

Kimura és munkatársai szuperkritikus körülmények között állítottak elő Pt nanorészecskéket PVP jelenlétében<sup>173</sup>.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -ból kiindulva vizsgálták az oldószer összetétel, a nyomás és a hőmérséklet hatását a kialakuló részecskék alakjára, méretére és méreteloszlására. Oldószerként vizet, etanolt és 1:1 víz-etanol elegyet használtak. A hőmérsékletet 100-300 °C között, míg a nyomást  $4\text{-}19 \times 10^4$  Torr között változtatták. Tapasztalataik szerint az 1:1 víz-etanol elegyben 200 °C-on és  $19 \times 10^4$  Torr nyomáson néhány másodperc alatt 2-3 nm nagyságú részecskék állíthatók elő szűk méreteloszlással.

Zhou és munkatársai elektrokémiai redukcióval állítottak elő Pt nanorészecskéket vizes oldatban<sup>174</sup>. Forgó katód alkalmazásával érték el, hogy a nanorészecskék mielőbb az oldatba jussanak elkerülve a flokkulálódást a katód közelében és biztosítva a részecskék monodiszperzitását. Tanulmányukban rámutattak, hogy az alkalmazott PVP nemcsak az aggregálódástól véd, de elősegíti a nukleációt is, ami kisebb részecskék kialakulásának kedvez.

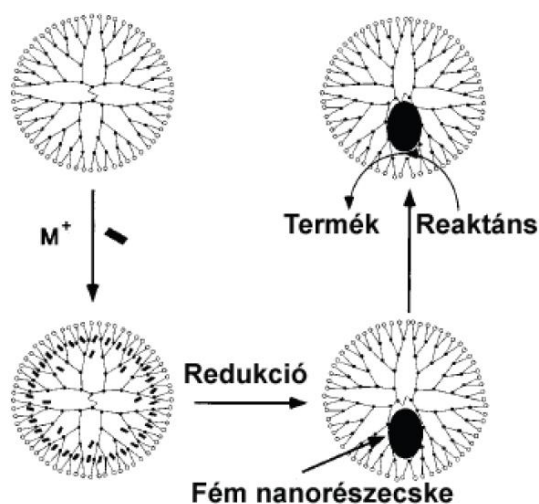
A felületaktív anyagok alkalmazása igen elterjedt módszer nanorészecskék stabilizálására. A részecskeszintézis történhet olaj-a-vízben (o/v) és víz-az-olajban (v/o) típusú mikroemulziókban, valamint normál és inverz micelláris rendszerekben. A közeg polaritása meghatározza az adszorbeált tenzid orientációját és ezáltal a stabilizáció módját.

Veisz és munkatársai normál micelláris rendszerben tanulmányozták a kialakuló Pd nanorészecskék méretét és alakját<sup>175</sup>.  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  prekursorból kiindulva állítottak elő monodiszperz Pd nanorészecskéket, különböző lánc hosszúságú alkil-trimetilammónium-bromidot használva stabilizátorként. A részecskék mérete 1,6-6,8 nm között változott és jellemzően kubooktaéderes formával rendelkeztek. Megfigyelték, hogy a részecskeméret csökkent az alkilánc hosszának növelésével, illetve a felületaktív anyag és a prekursor koncentrációjának csökkenésével. Szintén különböző szénlánc hosszúságú kationos tenzidekkel stabilizált Pt szolokat állítottak elő Yonezawa és munkatársai fotoredukcióval<sup>176</sup>. A lánc hossz növekedésével a részecskeméret csökkenését tapasztalták.

Inverz micelláris rendszerek esetén a szerves közegbe juttatott felületaktív anyag szerepe nem mindig korlátozódik a stabilizálásra, betölthetik a redukálószer feladatát is. Bönnemann és munkatársai Pd-sót redukáltak tetraalkilammónium-hidroboráttal, ahol a redukálószer szerepét a borátból felszabaduló  $\text{H}_2$  töltötte be<sup>177</sup>. Ezzel egyidejűleg a kialakuló  $\text{C}_{6-20}$  hosszúságú alkiláncokat tartalmazó tetraalkilammónium-ionok stabilizálták a fémklasztereket.

Chen és munkatársai  $\text{Pt}^{178}$ ,  $\text{Pd}^{179}$  és  $\text{Pd/Pt}^{180}$  ötvözet nanorészecskéket állítottak elő hidrazinos redukcióval, AOT/izooktán reverz micelláris rendszerben. A részecskeméretet a mikroemulzióban diszpergált cseppek méretének szisztematikus változtatásával szabályozták. Ha növelték a prekursor mennyiségét, vagy a  $[\text{víz}]/[\text{AOT}]$  arányt, a kialakuló részecskék mérete is növekedett. Megfigyelték, hogy a részecskék végső mérete nem függ a micellák kiindulási méretétől. Ezt a jelenséget a micelláris rendszer dinamikus struktúrájával magyarázták, mely szerint a micella mérete növekedhet a nanorészecskék képződése közben.

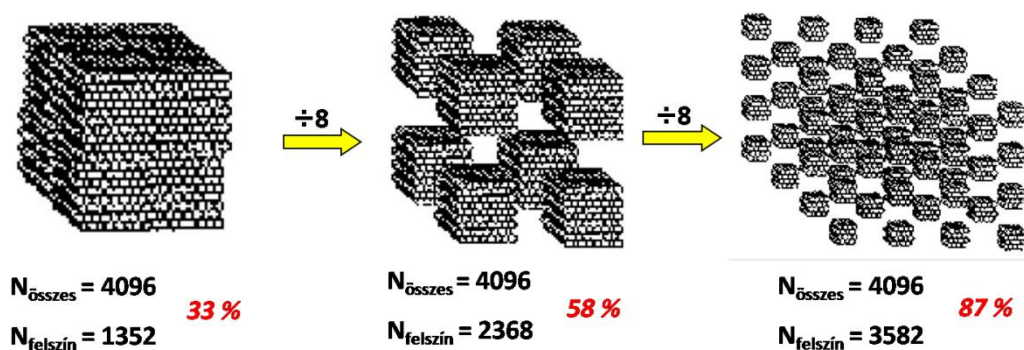
A dendrimerek tökéletes monodiszperz makromolekulák, szabályos, sűrűn elágazó háromdimenziós szerkezettel. Monomeregységekből épülnek fel, melyek sugárirányban elágazva lépcsőzetesen kapcsolódnak egymáshoz<sup>181</sup>. Jól használhatóak a részecskeméret, stabilitás és oldhatóság szabályozására, és lehetőséget nyújtanak méretszelektív katalitikus reakciók megvalósítására (2.14. ábra)<sup>182</sup>. A dendrimer sűrű elágazásai csak a megfelelően kisméretű reaktánsok és reakciótermékek be- és kilépését teszik lehetővé. A dendrimer előállítás ismétlődő lépéseinek számával befolyásolható az adott katalitikus reakció sebessége is. Újabb polimergenerációk hozzáadásával a zsúfoltság egyre nagyobb lesz a dendrimer külső felületén, a porozitása kifelé haladva egyre csökken<sup>183</sup>. Yang és munkatársai Pt/poliakril-éter-triecsav-ammónium-bromid nanokompozitot állítottak elő alkoholos redukcióval. A Pt/dendron arányt 1-60 között változtatták. Az arány növelésével a kialakuló Pt nanorészecskék mérete is növekedett (2-11 nm között), méreteloszlásuk pedig egyre szélesebb lett.



**2.14. ábra** Dendrimer szerkezetekben történő fém nanorészecske szintézis és katalitikus használatának sematikus ábrája

### 2.2.2. Fém nanorészecskék szerepe a katalízisben

A nanorészecskék alapvető, a katalízisben kiaknázzható tulajdonsága, hogy az őket felépítő atomok számának nagy része a kristály felszínén helyezkedik el. A tömbi fázisban a felszínen elhelyezkedő atomok száma elenyésző az összes részecskét felépítő atomok számához képest. Ahogy a nagyobb méretektől haladunk a nanométeres tartomány felé a felszín-térfogat arány jelentősen növekszik. Egy ~5 nm-es nanorészecske esetében már minden harmadik atomról elmondhatjuk, hogy a felszínen helyezkedik el. Egy ~1 nm-es részecskénél az atomok 87%-a kerül a katalízis szempontjából fontos felszínre (2.15. ábra).



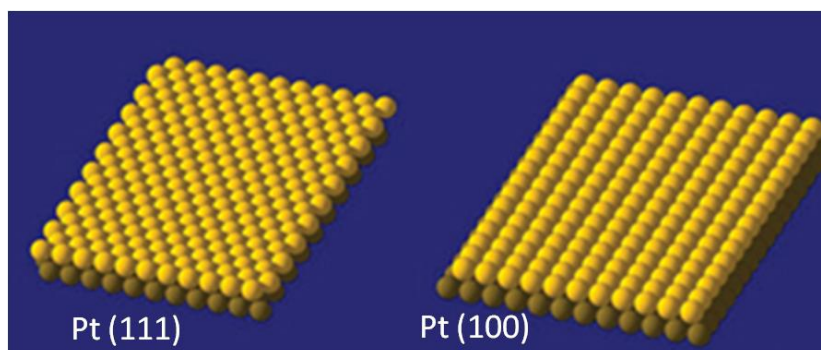
2.15. ábra A felszíni atomok számának alakulása a nanorészecskék méretének csökkentésével

A magas felszín-térfogat arány mellett a katalízisben kitüntetett szereppel bíró élek és sarkok száma is megnövekszik a nanométeres tartományban. A kicsiny méretnek köszönhetően az összes felületi energia is jelentőssé válik. Amikor a részecske mérete cm-es nagyságból nm-es nagyságúvá válik, akkor a fajlagos felület és a felületi energia mintegy hét nagyságrenddel növekszik. A nagy felületnek köszönhetően a nanoméretű anyagok nagy felületi energiával rendelkeznek és ennek következtében termodinamikai szempontból instabilisak, a tömbi fázistól eltérő rácsállandóval és rácsenergiával rendelkeznek. Ennek köszönhetően eltérő katalitikus aktivitást mutathatnak, illetve a katalízis során történő felületi átrendeződés is másképpen alakul, mint a nagyobb részecskék esetében.

A különböző szerkezetű (Miller-indexű) egykristály felszínek egyes esetekben nagy különbségeket mutatnak a katalitikus reakció konverziójának, mechanizmusának, reaktánsok és termékek felületi kötődésének vagy éppen szelektivitásának tekintetében. Somorjai és munkatársai bizonyították, hogy n-hexán benzollá, illetve n-heptán toluollá történő dehidrociklizációjában a lapon centrált köbös (fcc) szerkezetű, Pt(111) felszínnek 3-szor, illetve 7-szer nagyobb aktivitást mutatnak a Pt(100) felszíneken történő katalitikus

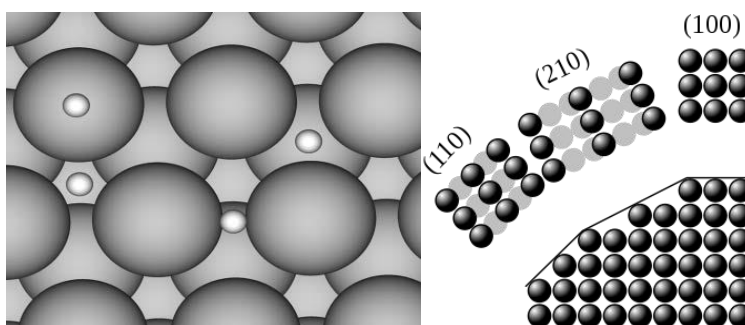


reakciókban<sup>184</sup>. A 2.16. ábra jól mutatja a két különböző Miller-indexű felszín atomi elrendeződésbeli különbségeit.



**2.16. ábra** *Pt(111) és Pt(100) felszínének szerkezetének sematikus képe*

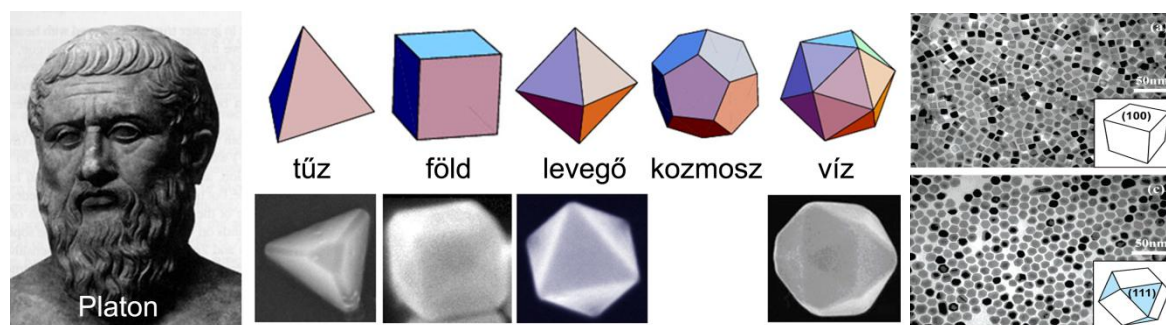
A felületi szerkezetben lévő különbségeknek - atomi szinten – nagy kihatásuk lehet a különböző adszorpciós, deszorpciós és felületi diffúziós tulajdonságokra, energiákra. Egy egyszerű esetben, amikor hidrogén atomok adszorpcióját vizsgálták hibahely mentes Pt(111) felszínen, akkor több különböző energiával rendelkező adszorpciós helyről számolt be W. Watson és csapata (2.17. ábra, balra)<sup>185</sup>. A valóságban ennél jóval több anyagi minőségű és Miller-indexű felszín (2.17. ábra, jobbra), illetve kötődő molekula közötti kapcsolat létezik és az ezek közötti kapcsolatok nagyban befolyásolhatják a katalitikus reakciók kimenetelét.



**2.17. ábra** *Hidrogén atom adszorpciója Pt(111) felszínen (balra) és néhány, a reaktáns és termék molekulák szemszögéből látható felszínének sematikus ábrája*

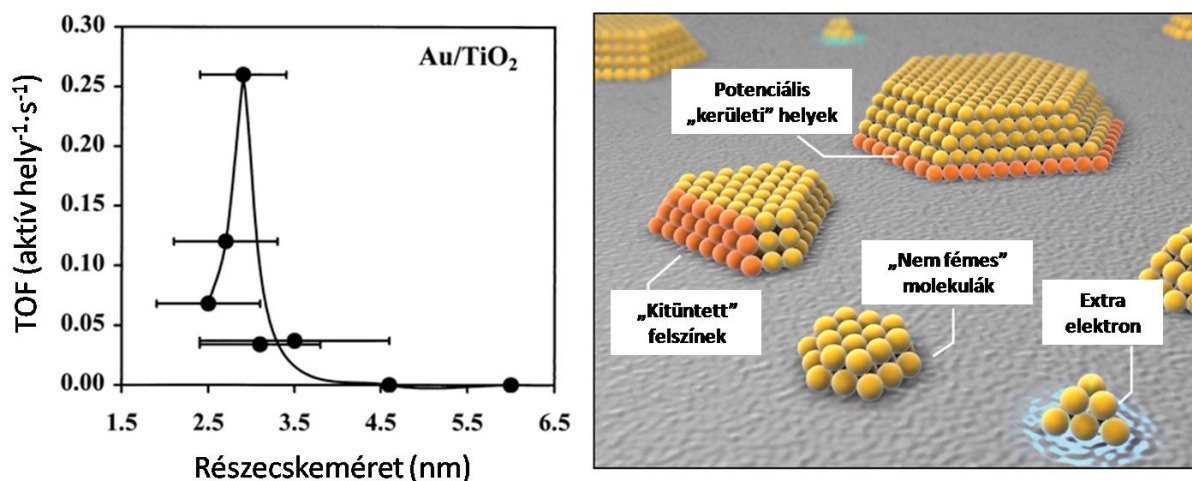
Az előző fejezetben említett módszerek azt mutatták, hogy megfelelő reakció paraméterek, fém prekursor, redukáló ágensek és felületaktív anyagok segítségével kontrollált struktúrával és alakkal rendelkező fém nanorészecskék állíthatók elő. Csaknem mind az öt Platóni szabályos test szimmetriájának megfelelő morfológiájú nanorészecske előállítás ismert (2.18. ábra, balra)<sup>186</sup>. Ezen részecskék nagy előnye a kicsiny méret mellett, hogy

különböznek felszíni struktúrájukat tekintve is. Somorjai és csapata hasonló méretű köbös és kuboktaéderes Pt nanorészecskéket (2.18. ábra, jobbra) hasonlított össze benzol hidrogénezési reakciókban<sup>187</sup>. Alacsonyabb aktiválási energia értékeket kaptak a kuboktaéderes részecskék esetében a ciklohexánna történő hidrogénezés során, mely hatás a kuboktaéderes részecskék esetében megjelenő (111) felszíneknek tulajdonítható.



**2.18. ábra** Platóni szabályos testek és a megfelelő arany nanorészecskék (balra) és köbös, illetve kuboktaéderes Pt nanorészecskék (jobbra)

A nanorészecskék alakja mellett azok mérete is nagyban befolyásolja a katalitikus aktivitást<sup>188</sup>. A tömbi fázisú arany katalizátorként történő alkalmazásaiban gyakran kisebb aktivitást mutat más átmenti fémekkel szemben. Ezzel ellentétben azt tapasztalták, hogy valamilyen fém-oxid hordozóra felvitt, nagy diszperzitású arany nanorészecskék kiemelkedő aktivitást mutatnak alacsony hőmérsékletű bomlási reakciókban<sup>189</sup>. Titán-dioxid hordozott arany nanorészecskék alacsony hőmérsékletű CO oxidációban történő aktivitási tesztjeinél Goodman és csapata azt tapasztalták, hogy a katalitikus aktivitás a ~2,5-3,5 nm átmérővel rendelkező részecskék esetében jelentős (2.19. ábra, balra)<sup>190</sup>. Ezen jelenséget a titán-dioxid hordozott, kicsiny méretű arany részecskéknek köszönhető kvantumhatással magyarázták.



**2.19. ábra** Különböző átmérőjű arany nanorészecskék katalitikus aktivitása alacsony hőmérsékletű CO oxidációs reakciókban (balra); arany nanorészecskék méretéből fakadó jelenségek (jobbra)<sup>191</sup>

Cho szerint a kicsiny fém klaszterek esetében még nem olvad össze a vegyérték és a vezetési sáv, melynek köszönhetően nem fémes tulajdonságok jelennek meg a nanométeres tartományban. Az instabilan koordinált atomok, az elektromos töltés többlet, illetve a különböző nanorészecske-hordozó kölcsönhatások felelősek a nanorészecskék kiemelkedő katalitikus aktivitásáért (2.19. ábra; jobbra)<sup>191</sup>.

## 2.3. Katalitikus tesztreakciók

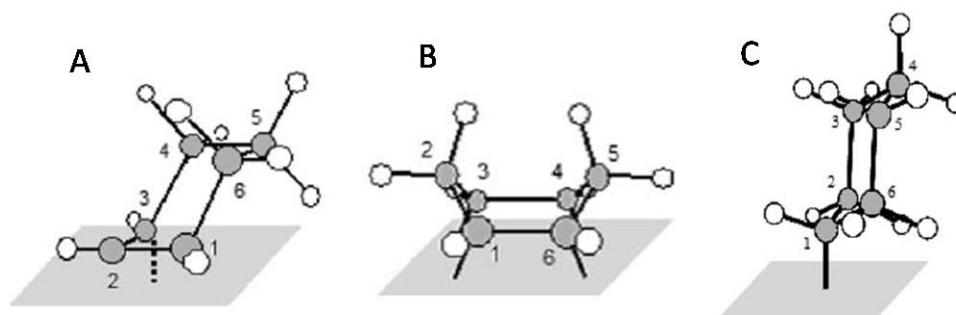
### 2.3.1. Ciklohexén hidrogénezése és dehidrogenezése

A ciklohexén átalakulásait gyakran választják próbamolekulának katalizátorok fejlesztése során<sup>194,195,196</sup>. A paraffinok, cikloalkánok és cikloalkének ciklizációja és dehidrogenezése Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalizátoron aromás vegyületekké a reformálás kulcslépései. Az olefinek hidrogenezése a kémiai technológia egyik fontos reakciója. A ciklohexén hidrogenezés/dehidrogenezés tanulmányozásakor mindkét reakcióról információt nyerhetünk.

Ezen reakciók adszorpciós és konverziós kinetikáját széles körben tanulmányozták alacsony és magas nyomásokon, különböző hőmérsékleteken, hidrogén gáz feleslegben, illetve annak hiányában egykristály Pt (100) és Pt (111) felszíneken<sup>197</sup>. A vizsgálatokhoz számos felszíni analitikai módszert alkalmaztak, mint például kisenergiájú elektrondiffrakciót (LEED), termikus deszorpciós spektroszkópiát (TDS), Nagyfelbontású elektronenergiavesztési spektroszkópiát (HREELS), reflexiós abszorpciós infravörösspektroszkópiát (RAIRS) és bizmut adagolós termikus deszorpciós

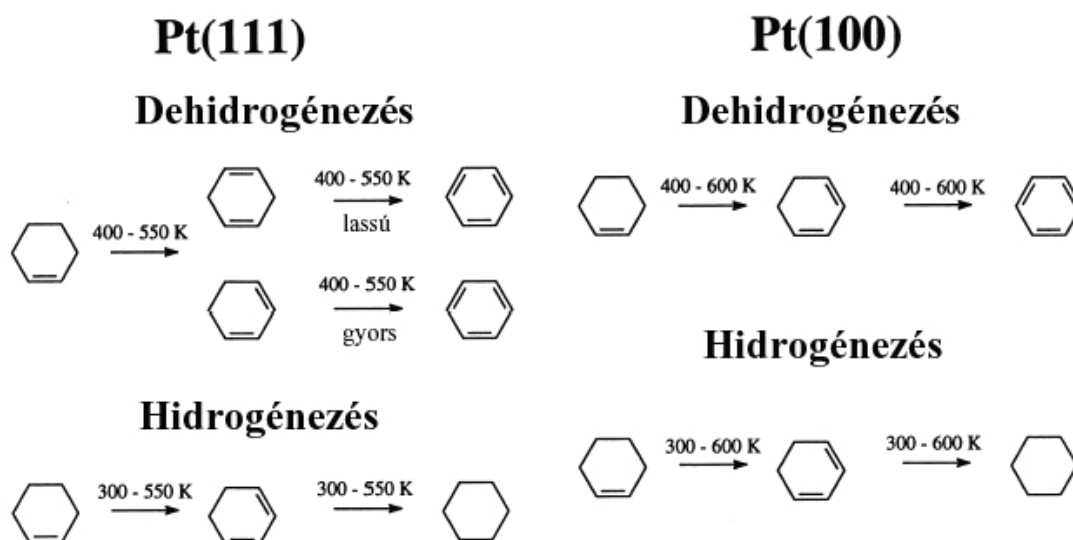
spektroszkópiát (BPTDS) alacsony hőmérsékleteken és SFG spektroszkópiát magasabb hőmérsékleteken<sup>198,199,200,201,202</sup>.

Számos kutatás irányult a ciklohexén és hasonló ciklikus szénhidrogének katalitikus hidrogénezésének és dehidrogénezésének mechanizmusa felderítésének érdekében Pt (111)<sup>203,204,205</sup> és Pt (100)<sup>206,207,208</sup> felszíneken. A későbbi munkánk során alkalmazott reakció paraméterek mellett (atmoszférikus nyomás, 50 °C és hidrogén felesleg jelenléte) a Pt (100) és Pt (111) felszíneken<sup>209</sup> a ciklohexén rendre  $\pi$ -allil c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 1,4-c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> és 1,3-c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, 1,4-c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> intermedierek formájában adszorbeálódik (2.20. ábra), melynek köszönhetően a hidrogénezési és dehidrogénezési mechanizmusok eltérőek a különböző Miller-indexű felszíneken (2.21. ábra).



**2.20. ábra** Pt (100) és Pt (111) felszíneken megjelenő intermedierek:  $\pi$ -allil c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> (A); 1,4-c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> (B); c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (C)

A fentebb említett paraméterek mellett a hidrogénezés szempontjából fontos ciklohexán deszorpció kedvezményezett<sup>210</sup>. Magasabb hőmérsékleteken, a hidrogén felesleg jelenléte gyengíti az intermedierek és a Pt felszínnek közötti kapcsolatot, mely elősegíti a dehidrogénezési folyamat benzol deszorpciós lépését. A deszorpció mellett a benzol ciklohexánná, illetve ciklohexénné történő „vissza”-hidrogénezése<sup>211</sup>, illetve szénlerakódás és kemisorbeálódott hidrogénné történő további dehidrogénezése<sup>212</sup> is bekövetkezhet.



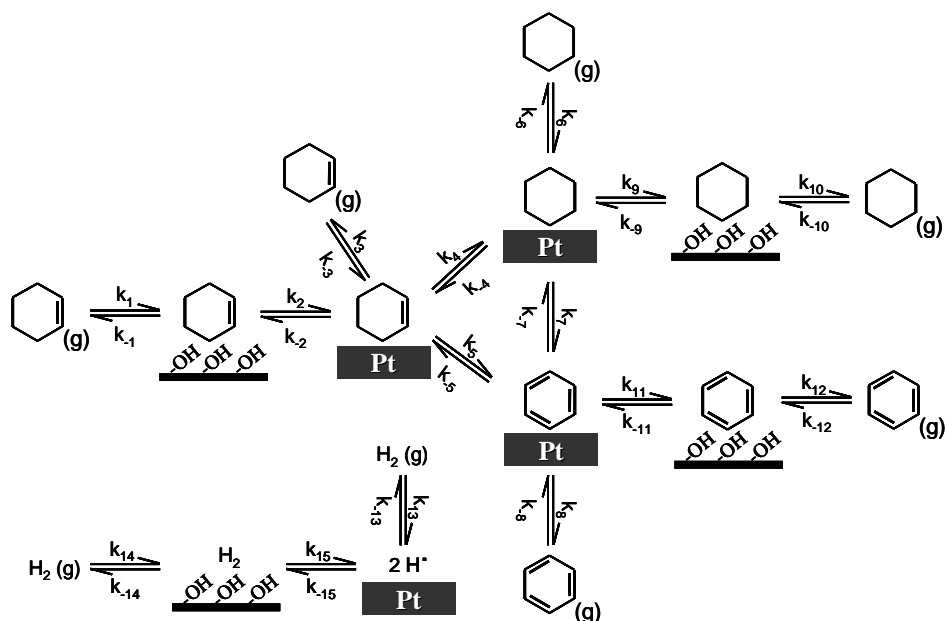
**2.21. ábra** Pt (111) és Pt (100) felszíneken végbemenő ciklohexén hidrogénezési és dehidrogénezési mechanizmusok

Hordozott katalizátorok esetében a hordozó hatásával is számolni kell. Az SBA-15 hordozott Pt katalizátorok esetében – a hordozó nagy fajlagos felszínének köszönhetően – a reaktánsok, termékek, intermedierek és a szilika felszínét borító –OH csoportok közötti kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a katalitikus folyamatok mechanizmusában<sup>213</sup>. Figyelembe véve, hogy Pt(111) és Pt(100) esetében a felületi atomok száma rendre  $1,505 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  és  $1,300 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  és a hordozó BET felszíne  $553 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  – 0,1 tömeg%-ban platínát tartalmazó katalizátor esetében – az SBA-15 ~800-szor nagyobb felszínnel rendelkezik a Pt katalizátoréhoz képest<sup>216,217,213</sup>.

A nagy fajlagos felülettel rendelkező hordozó jelenlétével számolnunk kell a reakció mechanizmusok felállításában. Az SBA-15 mezopórusos szilika hordozott Pt katalizátorok esetében a Pt nanorészecskék felszínén végbemenő folyamatok mellett, figyelembe kell venni az SBA-15 felszínén történő adszorpciós-deszorpciós folyamatokat, illetve az SBA-15 és Pt felszínek között végbemenő felületi diffúziós és „hopping” folyamatokat is (2.22. ábra)<sup>197</sup>. A ciklohexén hidrogénezési és dehidrogénezési reakciókban a Pt mentes SBA-15 esetében széles hőmérséklet és nyomás tartományok mellett sem tapasztaltak katalitikus aktivitást<sup>213</sup>, így elmondható, hogy az átalakulási reakciók csak a Pt felszínén játszódhatnak le.

A hidrogénezési folyamat során, ciklohexén és hidrogén adszorbeálódik a hordozó (1. és 14. reakció; 2.22. ábra), illetve a Pt katalizátor (3. és 13. reakció; 2.22. ábra) felszínén. A hordozón adszorbeálódott reaktáns molekulák a Pt felszínére diffundálnak (2. és 15. reakció; 2.22. ábra), így a katalízis szempontjából fontos aktív helyekre két irányból is kerülhetnek a

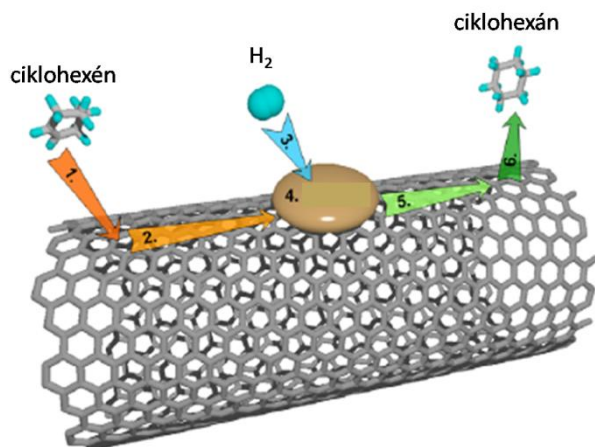
reaktáns molekulák. A katalitikus átalakulás után, a termékek egyenesen (6. és 13. reakció; 2.22. ábra), illetve közvetve a hordozón keresztül (9. reakció; 2.22. ábra) kerülnek a gáztérbe (10. reakció; 2.22. ábra).



**2.22. ábra** SBA-15/Pt katalizátoron végbe menő ciklohexén hidrogénezés és dehidrogénezés javasolt mechanizmusa

A dehidrogénezési folyamat során, az adszorpciós folyamatok a fentebb említettekkel hasonlóan játszódnak le. A Pt felszínen adszorbeálódott intermedierek benzollá, illetve hidrogénné alakulnak át (5. reakció; 2.22. ábra), majd a ciklohexánnál bemutatott folyamatokhoz hasonlóan távozhatnak a felszínről (benzol esetében: 8., 11. és 12. reakció; hidrogén esetében: 13., 14. és 15. reakció; 2.22. ábra). Az adszorbeálódott benzol ciklohexánná és ciklohexénné történő hidrogénezése is elképzelhető (5. és 7. reakció; 2.22. ábra)<sup>211</sup>, de a hordozó felszínére történő diffúzió kedvezményezettségéből kifolyólag nem számottevő.

Az SBA-15 szilikáéhoz hasonlóan más hordozók is nagy befolyással lehetnek a ciklikus szénhidrogének hidrogénezési és dehidrogénezési mechanizmusaira. Rémiás és munkatársai szén nanocső hordozott katalizátorok esetében tesznek említést a hordozó-katalizátor közötti diffúzió, katalitikus folyamatokra kiható szerepéről (2.23. ábra)<sup>218</sup>.

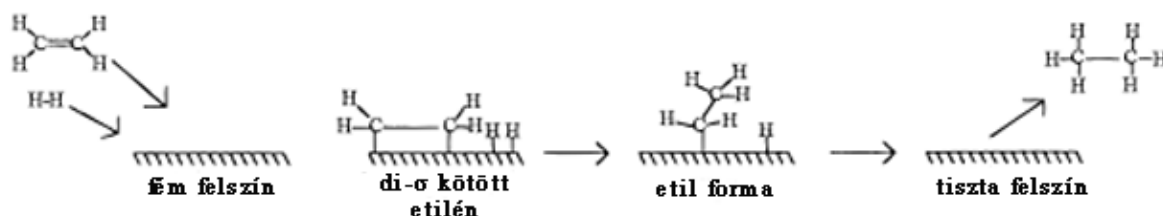


**2.23. ábra** Szén nanocső hordozott nemes fém katalizátoron történő ciklohexén hidrogénezési folyamat egyik lehetséges mechanizmusának sematikus ábrája

### 2.3.2. Etén és propén hidrogénezése és dehidrogénezése

Az egyszerűbb olefinek (etén, propén, butén stb.) hidrogénezése és dehidrogénezése során a C–H kötés aktiválása könnyen vizsgálható, ezért ez a modellreakció igencsak elterjedt. A C–H kötés aktiválása a szerves molekulák katalitikus átalakításának és a hidrogén könnyű alkánokból történő előállításának központi feladata.

A szénhidrogének hidrogénezése során bekövetkező hidrogénatom-vándorlást elsőként I. Horiuti és M. Polányi írták le (2.24. ábra)<sup>219</sup>. Az 1930-as években a legegyszerűbb olefin, az etilén hidrogénnel való telítésére, platinafelületen az első reakciómechanizmust ők javasolták. Vizsgálataik szerint az etilén kettőskötésének felszakadásával, két  $\sigma$ -kötéssel adszorbeálódik a platina felszínén. Ezt követően ez az intermedier 2 lépésben egy etil intermedieren keresztül telítődik etánná.



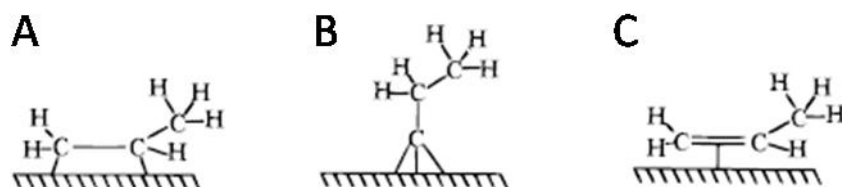
**2.24. ábra** Etilén hidrogénezésére Horiuti és Polányi által javasolt mechanizmus

Számos kutatás irányult az etilén hidrogénezési reakció mechanizmusainak felderítésére, míg magasabb szénatom számú szénhidrogének esetében csak kevés publikáció

született. Az eténnél bemutatott mechanizmust feltételezik a hosszabb szénláncú olefinek, így a propén hidrogénezési reakcióiban is.

Az előző fejezetben említett felszíni vizsgálati módszerek megjelenésével az egyszerűbb molekulák katalitikus átalakításának mechanizmusát is széles körben vizsgálták. Lehetőség nyílt a katalizátor felületeken adszorbeálódott intermedierek azonosítására.

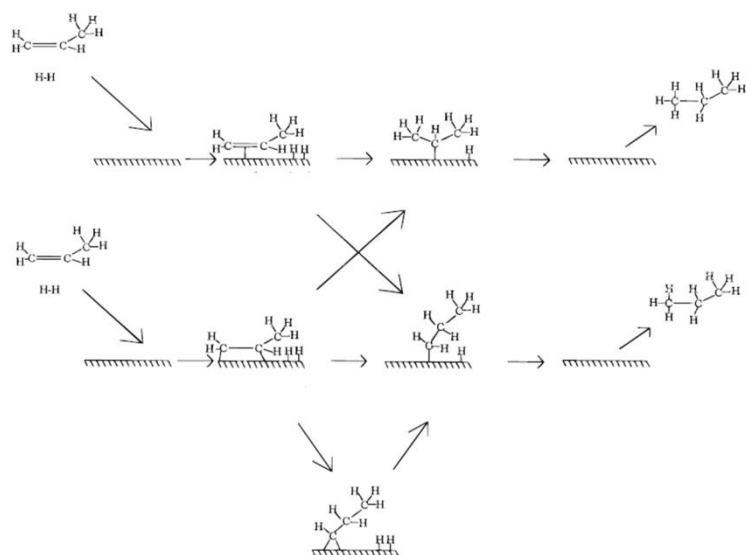
Ultra nagy vákuumban végzett kísérletek azt mutatták, hogy a propilén di- $\sigma$ -propilén formában (2.25/A. ábra) adszorbeálódik Pt (111) felszínen 220 K hőmérséklet alatt<sup>220</sup>. A hőmérséklet emelésével hidrogén fejlődése mellett propilidin intermediér forma (2.25/B. ábra) a meghatározó<sup>221</sup>. Szobahőmérséklet felett az adszorbeált propilidin intermediér kokszos lemergeződés formájába dehidrogéneződik. Ezen intermedierek mellett  $\pi$ -kötött propén (2.25/C. ábra) jelenlétét is bizonyították<sup>222</sup>.



**2.25. ábra** Pt (111) felületen kialakuló intermedierek: di- $\sigma$ -kötött propilén (A); propilidin (B); és  $\pi$ -kötött propilén (C)

Az etilén hidrogénezési mechanizmusához hasonlóan, a propén hidrogénezés is a hidrogén molekula felületen történő disszociációjával, illetve a propén fiziszorpciójával vagy/és kemiszorpciójával kezdődik. Az 1-propil és 2-propil intermediereken keresztül történő hidrogénezés több lehetséges reakció utat eredményez a propánná történő hidrogénezés során. Emellett elképzelhető a propilidinhez történő hidrogén transzfere keresztül zajló mechanizmus is (2.26. ábra)<sup>223</sup>.





**2.26. ábra** *Lehetséges propén hidrogénezési reakció utak Pt (111) felszínén*

### 3. Célkitűzés

Az előző fejezetben tárgyaltak alapján elmondható, hogy a nanorészecskék és szén nanocsövek számos, a heterogén katalízis területén kiaknázható speciális tulajdonsággal rendelkeznek. Az elmúlt években az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken több kutatás irányult a szén nanocsövek és fém, illetve egyéb nulladimenziós nanorészecskék szintézisére, karakterizálására és felhasználására, illetve már régóta végeznek kísérleteket a heterogén katalízis területén.

Munkám célja volt a fentebbi anyagok kombinálásával új, szén nanocső hordozott nanorészecske nanokompozitok készítése, karakterizálása és azok heterogén katalitikus folyamatokban történő tesztelése. Célul tűzttem ki a hordozó-nanorészecske közötti kölcsönhatások vizsgálatát, illetve a hordozók hatásának felderítését a különböző katalitikus folyamatok eredményeire.

Munkám során a továbbiakban részletesebben kifejtett pontokat tartottam fontosnak:

- Különböző szén nanocső hordozott fém, ill. fém-oxid nanorészecske katalizátorok egyszerű és olcsó előállítása.
- A katalizátorok anyagvizsgálati módszerekkel (TEM-ED, SEM-EDS, XRD, TG, BET stb.) történő karakterizálása.
- A szén nanocső hordozó összehasonlítása más, szén alapú hordozókkal a kialakult katalizátorok morfológiájának, szerkezetének, eloszlásának és katalitikus folyamatokban történő aktivitásának és stabilitásának tekintetében.
- A nulladimenziós nanorészecske és a szén nanocső hordozó között kialakuló kölcsönhatások és a katalizátorok termikus stabilitásának vizsgálata.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok

#### *Szén nanocsövek szintéziséhez és funkcionizálásához felhasznált anyagok:*

Vas(III)-nitrát ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) – Sigma-Aldrich

Kobalt(II)-nitrát ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) – Sigma-Aldrich

Alumínium-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – Sigma-Aldrich, VWR

Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ) – Molar Chemicals Kft.

Nitrogén ( $\text{N}_2$ , 99,5%) – Messer

Acetilén ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) – Messer

Sósav ( $\text{HCl}$ ) – Molar Chemicals Kft.

Nátrium-hidroxid ( $\text{NaOH}$ ) – Molar Chemicals Kft.

Kálium-permanganát ( $\text{KMnO}_4$ ) – Reanal

Salétromsav ( $\text{HNO}_3$ ) – Molar Chemicals Kft.

#### *Szén hordozott nikkel és palládium katalizátorok előállításához felhasznált anyagok:*

Többfalú szén nanocső (MWCNT) – SzTE TTIK AKKT

Grafit (C) – Sigma-Aldrich

Aktív szén (C) – Reanal

Nikkel(II)-acetilacetónát ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) – Sigma-Aldrich

Palládium(II)-acetát ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) – Fluka

Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – Sigma-Aldrich

Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) – Sigma-Aldrich

#### *Szén hordozott nikkel és palládium nanokompozitok katalitikus teszteléséhez felhasznált anyagok:*

Ciklohexén ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) – Sigma-Aldrich

Hidrogén ( $\text{H}_2$ ; 99,995%) – Messer

Nitrogén ( $\text{N}_2$ , 99,5%) – Messer

#### *Az etanol gőzreformálási reakciókban használt katalizátorok előállításához felhasznált anyagok:*

Többfalú szén nanocső (MWCNT) – Sigma-Aldrich

Nikkel(II)-acetylacetonát ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) – Sigma-Aldrich  
Kobalt(III)-acetylacetonát ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ ) – Sigma-Aldrich  
Ródium(III)-acetylacetonát ( $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ) – Sigma-Aldrich  
Hidrogén-[hexakloro-platinát(IV)] ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) – Sigma-Aldrich  
Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – Sigma-Aldrich  
Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) – Sigma-Aldrich  
Aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) – Sigma-Aldrich

***Az etanol gőzreformálási tesztekben felhasznált anyagok:***

Hidrogén ( $\text{H}_2$ ; 99,995%) – Messer  
Nitrogén ( $\text{N}_2$ , 99,995%) – Messer  
Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) – Sigma-Aldrich

***Rendezett CNT struktúrák és palládiummal dekorált verzióinak szintéziséhez felhasznált anyagok:***

Ferrocén ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ) – Sigma-Aldrich  
Xilol ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) – Sigma-Aldrich  
Argon (Ar; 99,995%) – Messer  
Palládium(II)-acetát ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) – Fluka  
Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) – Sigma-Aldrich  
Hidrogén ( $\text{H}_2$ ; 99,995%) – Messer  
Nitrogén ( $\text{N}_2$ , 99,995%) – Messer  
Propén ( $\text{C}_3\text{H}_6$ , 3.0) – Messer

***Katalizátor szemcsék és CNT hordozó közötti kölcsönhatások vizsgálatánál felhasznált anyagok:***

Többfalú szén nanocső (MWCNT) – Oulu-i Egyetem  
Nikkel(II)-acetylacetonát ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) – Sigma-Aldrich  
Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – Sigma-Aldrich  
Salétromsav ( $\text{HNO}_3$ ) – Sigma-Aldrich

## **4.2. Vizsgálati módszerek**

A különböző szén alapú fém és fém-oxid nanokompozitok vizsgálatát számos anyagtudományi módszerrel vizsgáltuk. Ezek segítségével követtük végig – amikor lehetett –

a minták szerkezetét, morfológiáját és egyéb fizikai és kémiai tulajdonságait lépcsőről-lépcsőre, minél több információt kapva az egyes kísérletekben résztvevő materiál tulajdonságairól.

#### **4.2.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia – Elektron diffrakció (TEM-ED)**

A transzmissziós elektronmikroszkópia igen nagy felbontást biztosít, így alkalmas a nanoméretű anyagok tanulmányozására. A nanorészecskék, hordozók és ezek kompozitjainak méreteit, morfológiáját és szerkezetét Philips CM10 típusú (100 kV; SzTE), illetve LEO 912 OMEGA (120 kV; OULU) elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A minta etanolos szuszpenziójából egy cseppet vittünk fel réz rostélyra, illetve egyes esetekben – az etanolos kezelést kihagyva – „szendvics” rostélyokat alkalmaztunk a szénhátter kiküszöbölésének érdekében. A katalizátor szemcsék és hordozók közötti kölcsönhatások *in situ* TEM vizsgálatokkor 120 kV gyorsító feszültséget, 12  $\mu$ A katódáramot, 3,5 mrad megvilágítási szöveget és 500k nagyítást alkalmaztunk.

Az elektron diffrakció alkalmas a nanoszerkezetű anyagok kristályszerkezetének feltárására. A vizsgálatok alapján a minta kristályszerkezetéről pontosabb információkat nyerhetünk, amelyek fontosak lehetnek a felhasználás szempontjából. Meghatározhatjuk továbbá a rácsállandót is. Az elektron diffrakciós vizsgálatokat szintén réz rostélyra felvitt mintákon végeztük.

#### **4.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia – Energiadisziperzív spektroszkópia (SEM - EDS)**

A pásztázó elektronmikroszkóp felbontóképessége általában ugyan kisebb, mint a transzmissziós elektronmikroszkópé, azonban ez a módszer lehetővé teszi a nanoszerkezetű anyagok felszínének vizsgálatát. A hordozó, illetve a CNT „állványok” morfológiáját egy Hitachi S-4700 (SzTE) és egy JEOL JSM-6400 (OULU) pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A vizsgálatokat 5-30 kV gyorsítófeszültség mellett végeztük.

Az energiadisziperzív spektroszkópia a minta kémiai összetételéről ad információt. Az egyéb műszeres analitikai vizsgálatok mellett jelentősége abban rejlik, hogy megközelítőleg 1  $\mu$ m átmérőjű gömbtérfogat („gerjesztési körte”) vizsgálatát teszi lehetővé. Ezzel a módszerrel lehetőség nyílik a minta meghatározott térrészeinek vizsgálatára, illetve az sem okoz gondot, ha az adott mintából kis mennyiség áll rendelkezésünkre. Ezt a módszert hívtuk segítségül egyes esetekben a katalizátor fémtartalmának meghatározása érdekében. Az energiadisziperzív analízishez a SEM mintákat használtuk fel. A vizsgálatokat 20 kV gyorsítófeszültséggel végeztük.

#### **4.2.3. Röntgen diffraktometria (XRD)**

A minták anyagi minőségéről, kristályszerkezetéről, illetve a katalizátor szemcsék méretéről röntgen diffrakciós vizsgálatokkal győződünk meg. Méréseink során egy Rigaku Miniflex II (SZTE), illetve Siemens D5000 (OULU) készülékkel dolgoztunk, amelyek a  $\text{CuK}\alpha$  ( $\sim 0,154$  nm) sugárzásnak megfelelő hullámhosszat használnak. A méréseket  $2\theta = 3$ - $80^\circ$ -os tartományban végeztük el. A kapott röntgen diffraktogramok értékelése során a JCPDS kártyák adatait hasonlítottuk össze a mérési eredményekkel.

#### **4.2.4. Infravörös spektroszkópia (FT-IR)**

Az FT-IR vizsgálatokat KBr pasztillás technikával vettük fel, KBr háttérkorrekció mellett egy Bruker Vertex 70 típusú készüléken, transzmissziós módot alkalmazva. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük el,  $4000$ - $600\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban,  $4\text{ cm}^{-1}$  felbontás és  $16\text{ s}^{-1}$  pásztázási sebesség mellett.

#### **4.2.5. Adszorpciós/deszorpciós tulajdonságok vizsgálata**

A különböző katalizátorok, illetve hordozók adszorpciós/deszorpciós izotermáit, illetve fajlagos felületét, pórusméreteloszlását, pórustérfogatát nitrogén adszorpciós-deszorpciós méréssel, Quantachrome NOVA 2200 típusú gáz szorpciós analizátorral határoztuk meg, a  $-196^\circ\text{C}$ -on ( $77\text{ K}$ -en) adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A fajlagos felületet a BET módszerrel az adszorpciós izoterma  $0,1$ - $0,3$  relatív nyomáshoz tartozó értékeiből határoztuk meg.

A különböző szén allotrópokon hordozott palládium katalizátorok savcentrumainak meghatározása BELCAT-A típusú műszerrel történt. A hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatokhoz  $\text{NH}_3$  gázt alkalmaztunk.

#### **4.2.6. Termogravimetriás analízis (TG-DTG-DTA)**

A katalizátor szemcsék és hordozók közötti kölcsönhatások vizsgálatában nagy szerepet játszottak a termogravimetriás mérések. Ezt a módszert hívtuk segítségül a katalizátorok fémtartalmának, az egyes katalizátor prekursorok bomlási hőmérsékletének meghatározására. A bomlási hőmérsékleteket, sebességeket, illetve a bomlást követő entalpiaváltozásokra is e módszer adott információt. A DTA analízis során kapott entalpia értékek meghatározásához szükséges kalibráció  $99,99\%$  tisztaságú bizmut olvadásával történt.

#### **4.2.7. Katalitikus mérések**

A különböző szén allotrópokon hordozott nikkel és palládium nanorészecskék ciklohexén hidrogénezésben és dehidrogénezésben mutatott katalitikus aktivitását az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén összeállított katalitikus rendszerben teszteltük.

A vizsgálatokat egy Agilent 6820 típusú gázkromatográf (GC) felszerelt állóágvas mikroreaktorban, folyamatos gázáramok mellett végeztük. A katalitikus rendszer elemei nyomásbiztos Swagelok® csatlakozókkal lett összeállítva. A ciklohexén betáplálása egy üvegből készült, termosztálható folyadékszaturátoron keresztül történt. A megfelelő ciklohexén:hidrogén arányt a szaturátor hőmérsékletével állítottuk be.

A katalízis során alkalmazott gázok áramlási sebességét tömegáram szabályzó segítségével állítottuk be. A maximális bemeneti nyomás 5 bar, a kimeneti oldalon pedig 1 bar volt. Reaktorként „U” alakú üvegcsövet használtunk, amelyben egy zsugorított üvegszűrő szolgált a katalizátorágy megtartására. A cső belső átmérője 8 mm volt. Az anyagkihordás megakadályozása érdekében üveggyapot tömítést alkalmaztunk a kimeneti oldalon. Ez a tömítés nem zavarta a gázok áramlását, azonban megakadályozta, hogy szennyező szemcsék kerüljenek a GC-ba. A kalibrált tömegáram szabályzókat közvetlenül a számítógépről tudtuk vezérelni. A gázkromatográf saját vezérlőprogrammal rendelkezett.

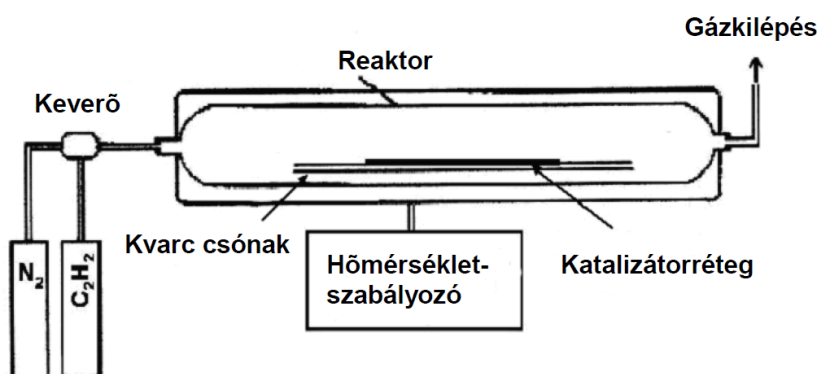
A gázkromatográfban egy GS-Gaspro típusú, 60 m hosszú, 0,32 mm átmérőjű, 0,25 µm vastagságú folyadékfilmmel rendelkező, 3710/m elméleti tányérszámú kolonna végezte a komponensek elválasztását. A kolonnatér hőmérséklete a kísérletek során 90 °C (363 K), míg a betáplálás hőmérséklete 200 °C (473 K) volt. A detektáláshoz lángionizációs detektort alkalmaztunk, melynek hőmérséklete 300 °C (573 K) volt. A mintavétel a reaktor kilépési pontján a gázútba épített 6-utas mintavevő csap segítségével történt megfelelő időközönként. A gázminta mennyisége 250 µl volt.

## 5. Eredmények és értékelésük

### 5.1. Szén nanocső alapú hordozóelőállítás és vizsgálata

#### 5.1.1. Szén nanocsővek szintézise és funkcionizálása

Számos CNT hordozott katalizátor alapjául az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken kifejlesztett CCVD technikával (5.1. ábra) előállított nanocsőveket használtunk<sup>224</sup>. A szintézis alapja egy nedves közegű impregnálást követő hőbontás, illetve megfelelő hőmérsékleten történő szénhidrogén leválasztás.



5.1. ábra Szénhidrogének katalitikus bontására alkalmas berendezés vázlata

A kémiai gőzleválasztáshoz szükséges katalizátorok előállításának érdekében megfelelő mennyiségű  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot és  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -ot (2,5 tömeg% fém:hordozó arányt kialakítva) etanolban oldottunk, majd alumínium-hidroxid etanolos szuszpenziójával elegyítve vákuum bepárlón bepároltuk. Az így elkészült katalizátor prekursorzt  $700^\circ\text{C}$  hőmérsékletű csőkemencébe helyeztük, ahol 10 perces nitrogén áramban (270 ml/min) történő előkezelést hajtottunk végre a megfelelő katalizátor szerkezet kialakításának érdekében közvetlenül a gőzleválasztás előtt. Az előkezelést követően 1:9 arányú  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2$  gázelegyet áramoltattunk a katalizátorra. 60 perces reakció után, az acetilén áramoltatás megszüntetése mellett nitrogén áram alatt hagytuk kihűlni a reaktort.

A kapott nyerterméket 10 M koncentrációjú NaOH-oldatban, majd híg HCl-oldatban kezeltük a hordozó és a CNT belsejébe nem bezáródott katalizátor szemcsék eltávolításának érdekében. A nanocsővek mellett keletkezett nem kívánatos amorf szén eltávolítását savas közegű  $\text{KMnO}_4$ -os kezeléssel oldottuk meg<sup>225</sup>.

Egyes kísérletekhez módosított, gazdagabb felszíni kémiával rendelkező CNT-et használtunk. Egyik esetben, a nanocsővek golyósmalomban történő aprítása során körülbelül 15 g, előzetesen megtisztított nanocsövet rázattunk rozsdamentes acéldobban 100 darab 5-7



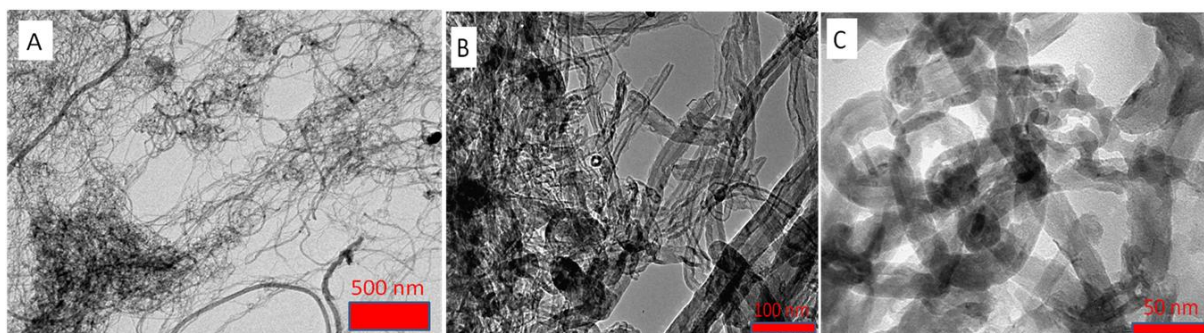
mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyóval 12 órán keresztül levegő atmoszférában<sup>226,227</sup>. A malom vibrációs mozgása következtében mozgó golyók ütközései révén alakultak ki a rövidebb, nyitott és funkcionizált nanocsövek.

A felszíni kémia hatásának, illetve az erősebb CNT-fém kölcsönhatás kialakításának érdekében 70 %-os  $\text{HNO}_3$ -oldatban is refluxáltattunk nanocsöveket 14 órán át. A kapott funkcionizált CNT-et ioncserélt vizes mosást és szárítást követően használtuk fel.

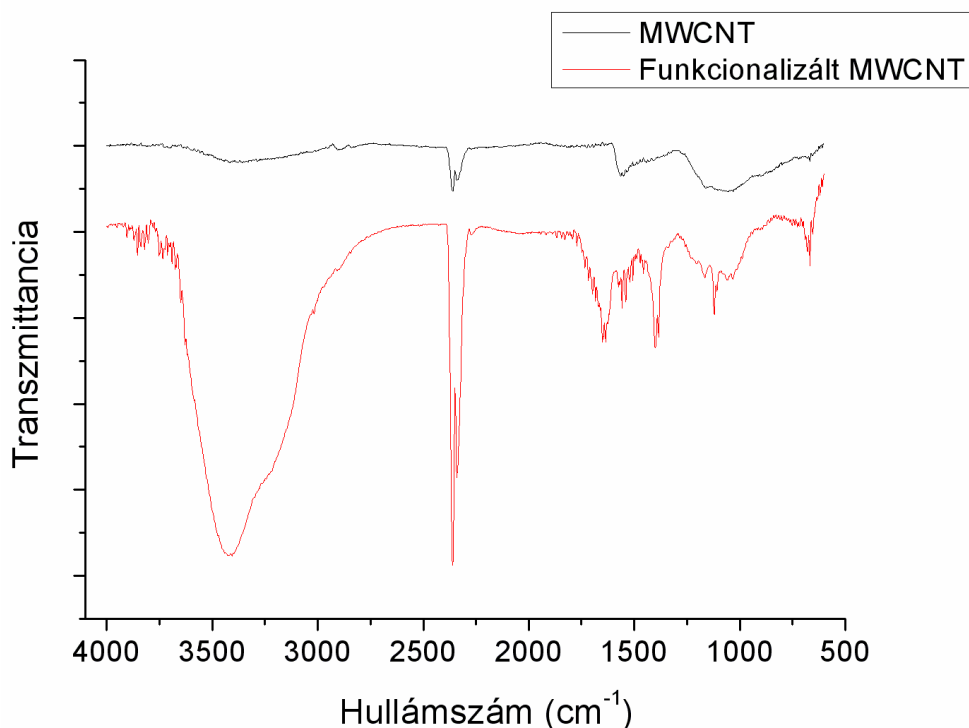
### 5.1.2. Szén nanocső hordozók vizsgálata

Az alábbi TEM felvételeken jól látható, hogy a fent említett CCVD technikával 1-10 mm hosszúságú és 10-50 nm átmérőjű többfalú MWCNT-et sikerült előállítani (5.2/A. ábra). A malomban történő őrlésnek köszönhetően számos helyen tapasztalható nyitott végű, illetve a falakon is sérült MWCNT (5.2/B. ábra). Ez a típusú roncsolódás a felszínen és nanocső végeken kialakult  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  funkciós csoportokat is eredményezi<sup>228</sup>. Az oxidatív savas kezelésnek alávetett MWCNT esetében a nanocsöves struktúra megmaradása mellett a falak destrukciója látható (5.2/C. ábra).

Az oxidatív közeg hatására különböző oxigén tartalmú funkciós csoportok ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ) alakulnak ki a nanocsövek felszínén<sup>229</sup>. Ezt bizonyítják az FT-IR spektrumon (5.3. ábra) látható, a  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  tartományban megnövekedett abszorpciával rendelkező,  $\nu\text{OH}$  vegyértékrezgések. Továbbá az  $1630\text{ cm}^{-1}$  és  $1400\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentkező csúcsok rendre a  $\nu\text{C}=\text{O}$  vegyértékrezgéseire, illetve a CNT falának felbomlásából eredő,  $\text{C}-\text{H}$  deformációs rezgéseire utalnak.

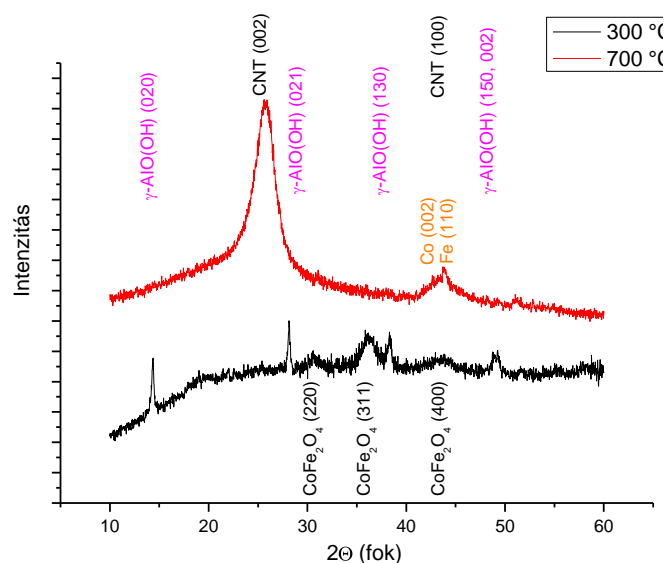


**5.2. ábra** A hordozónak használt CCVD technikával készült MWCNT (A), és annak malomban (B), illetve  $\text{HNO}_3$ -al funkcionizált (C) verziója



**5.3. ábra** Kiindulási MWCNT (kék) és salétromsavval kezelt MWCNT (piros) FT-IR spektruma

A CCVD technikával történő MWCNT szintézist XRD vizsgálatokkal is követtük. Jól látható a hőbontás hatása mind a hordozó, mind pedig a katalizátor esetén. A 300 °C hőmérsékleten kialakuló böhmít ( $\gamma$ -AlO(OH)) fázis (020), (021), (130), (002) Miller-indexű lapjaira jellemző  $2\Theta=14,4^\circ$ ,  $28,1^\circ$ ,  $38,4^\circ$ , és  $49,1^\circ$  reflexiók eltűnnek, mely a magasabb hőmérsékleten (700 °C) történő rétegek közötti dehidratációnak, illetve a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisba történő átalakulásnak köszönhető<sup>230</sup>. Emellett, a köbös CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ra jellemző (220), (311), (400) intenzív reflexiók ( $2\Theta=30,1^\circ$ ,  $35,4^\circ$ ,  $42,8^\circ$ ) az alkalmazott szénhidrogén redukáló hatásának, illetve a megfelelően magas hőmérsékletnek köszönhetően eltűnnek. A  $2\Theta\sim 44^\circ$  körül megjelenő reflexiók elemi Fe (110), illetve Co (002) jelenlétére utalnak<sup>231</sup>. A hexagonális grafit (002) és (100) kristálylapjaira jellemző  $2\Theta=25,9^\circ$  és  $44,1^\circ$  körül megjelenő kis intenzitású, nagy félérték-szélességű reflexiók a 700 °C-on történő, CCVD során keletkezett MWCNT-re engednek következtetni<sup>232</sup> (5.4. ábra), melyek egyeznek a TEM felvételek (5.2. ábra) alapján látottakkal.



**5.4. ábra** A CCVD technikával szintetizált MWCNT-ek röntgen diffraktogramjai 300 °C és 700 °C hőmérsékleten

## 5.2. Szén allotrópokon hordozott Ni katalizátorok előállítása és jellemzése

### 5.2.1. Katalizátorok előállítása

Egyszerű, nedves közegű impregnációs technikát alkalmaztunk. Impregnálási közegként a benzolt választottuk, a szén alapú hordozók és az oldószer között kialakuló  $\pi$ – $\pi$  kölcsönhatásoknak köszönhető erős nedvesítés miatt. A kedvező benzol oldékonyság, és hőstabilitási tulajdonságok miatt katalizátor prekursoroként nikkel-acetilacetont alkalmaztunk.

Egy tipikus szintézis során megfelelő mennyiségű nikkel-acetilacetont (5,5 tömeg%-os fémtartalmat megcélózva) oldottunk fel benzolban, majd különböző szén allotrópok (többfalú szén nanocső (MWNT), malomban őrölt szén nanocső (BM-MWNT), aktív szén (AC), illetve grafit (GR)) adtuk az oldathoz. 3 órás ultrahangos kezelést követően, kevertetés közben, nitrogén atmoszféra alatt elpárologtattuk az oldószert. A mintákat szárítottuk, majd 2 órán át hőkezeltük a nikkel-acetilacetont bomlási hőmérséklete alatt (185 °C), majd további 1 órán át 380 °C hőmérsékleten a prekursor elbontása, illetve a visszamaradt szerves szennyezések eltávolításának érdekében. Az így kapott minták rendre NiO/MWNT, NiO/BM-MWNT, NiO/AC és NiO/GR jelölést kaptak.

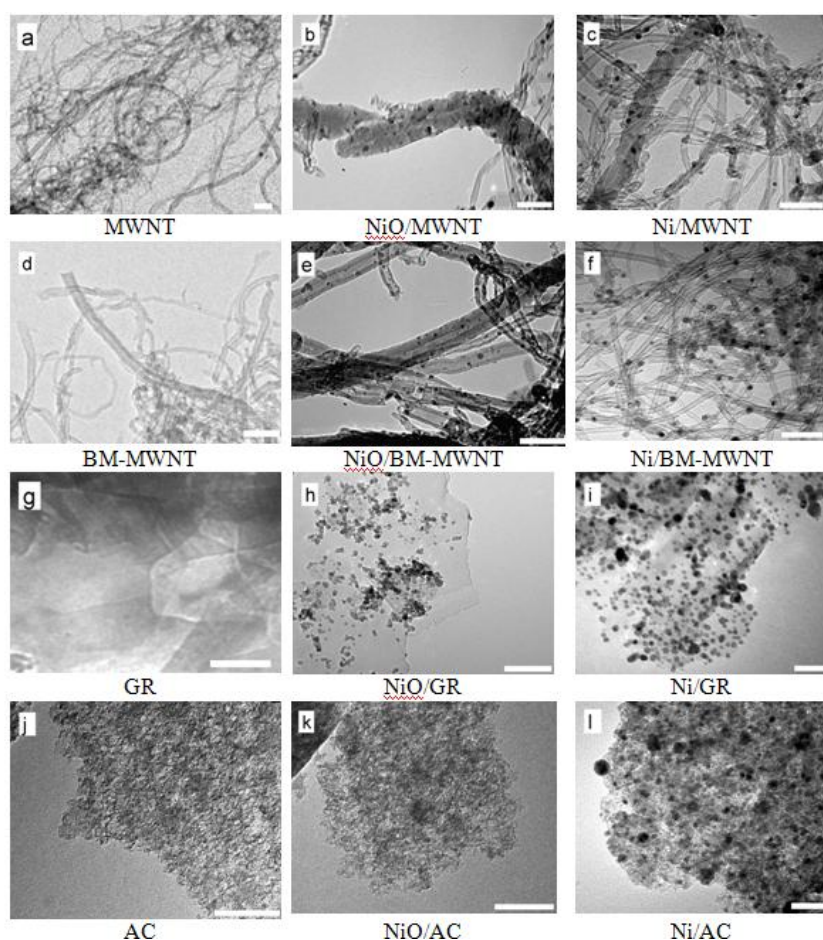
A további katalitikus tesztek előtti 350 °C-on, hidrogén atmoszférában történő előkezelés utáni mintákat is vizsgáltuk a katalitikus rendszerben történő változások pontosabb

megismerésének érdekében. Az így kapott minták rendre Ni/MWNT, Ni/BM-MWNT, Ni/AC és Ni/GR jelölést kaptak.

### 5.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia

TEM felvételeket készítettünk az egyes mintakészítési lépéseket követően (5.5. ábra) a katalizátorok viselkedésének pontosabb megismerésének érdekében. Jól láthatóak, hogy mind az oxidatív, illetve redukciós lépést követően, az 1-20 nm átmérővel rendelkező részecskék homogén eloszlásban fedik le a különböző szén alapú hordozókat.

Az aktív szén esetében tapasztalható, hogy csak a redukciós lépést követően válnak láthatóvá a felvitt katalizátor szemcsék (5.5/k-l. ábra). Elképzelhető, hogy az aktív szén magas fajlagos felületének ( $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), illetve a számos funkciós csoportnak köszönhetően az oxidatív kezelés során kialakult katalizátor szemcsék finom eloszlásban a hordozó pórusaiban foglalnak helyet. A redukció során a hordozó és a katalizátor kémiai változásainak köszönhetően a finom eloszlású klaszterek nagyobb részecskékké egyesülnek.



**5.5. ábra** A különböző mintákról készült TEM felvételek (A skála 50 nm-t jelöl minden esetben)

A TEM felvételek alapján méreteloszlás görbéket is készítettünk (5.6. ábra), ahol az egyes minták esetében 100-200 db nanorészecskét vizsgáltunk meg az ImageJ szoftver<sup>233</sup> segítségével.

A MWNT hordozó esetében a NiO nanorészecskék mérete ( $5,6 \pm 1,6$  nm) kismértékű csökkenést mutat a hidrogénező lépést követően ( $5,4 \pm 0,6$  nm), mely a redukció során történő oxigén-vesztésnek tudható be.

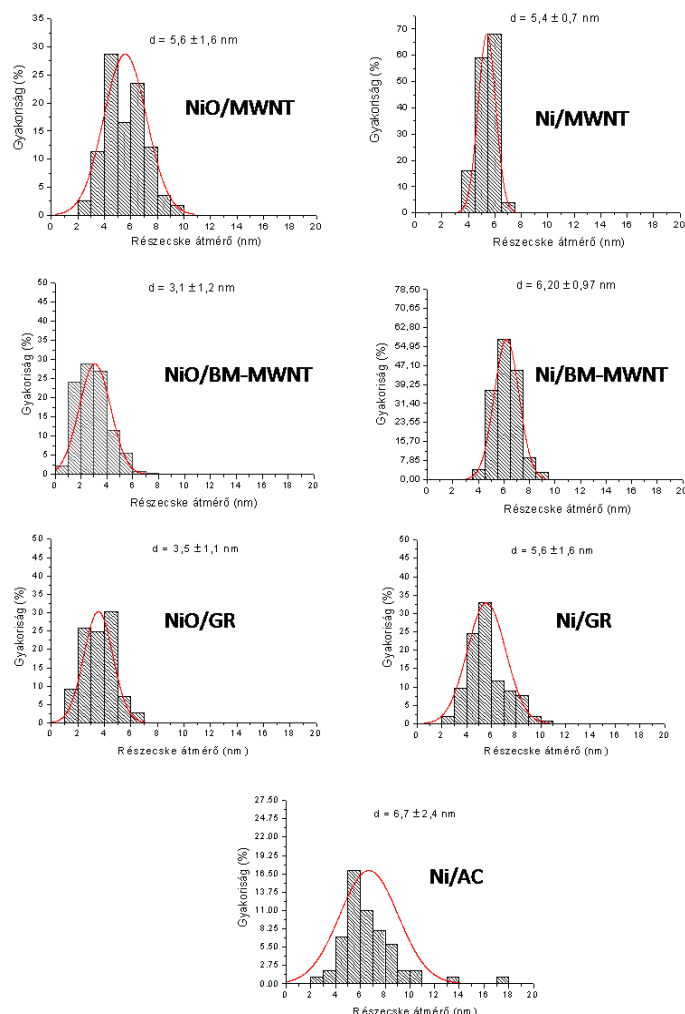
A BM-MWNT hordozós minták esetében a felületi diffúziót visszatartó funkciós csoport-nanorészecske kölcsönhatásnak köszönhetően a részecske átmérők kisebbnek mutatkoznak ( $3,1 \pm 1,2$  nm). A redukciós lépést követően, a funkciós csoportok redukálódása a kölcsönhatás gyengülését, azaz a felszíni diffúziót teszi lehetővé, melynek hatására nagyobb részecske átmérőket ( $6,2 \pm 1,0$  nm) tapasztaltunk.

Hasonló felszíni diffúziós és részecske agglomerizációs folyamatok okozhatják a NiO/GR esetében tapasztalt  $3,5 \pm 1,1$  nm-es részecskék  $5,6 \pm 1,6$  nm-re történő növekedését. Bár ebben az esetben a felszíni funkciós csoportok nem játszanak szerepet, a fém nikkell felületi diffúziója az  $sp^2$ -es szénrendszeren gyorsabb lehet, mint a NiO esetében.

Az AC hordozós mintáknál a fentebb tárgyalt lehetőségek miatt csak a redukciós lépést követő minták esetében tudtuk a részecske méreteloszlást meghatározni. Ebben az esetben az átlagos részecske átmérő  $6,7 \pm 2,4$  nm-nek adódott.

### 5.2.3. Röntgen diffraktometria

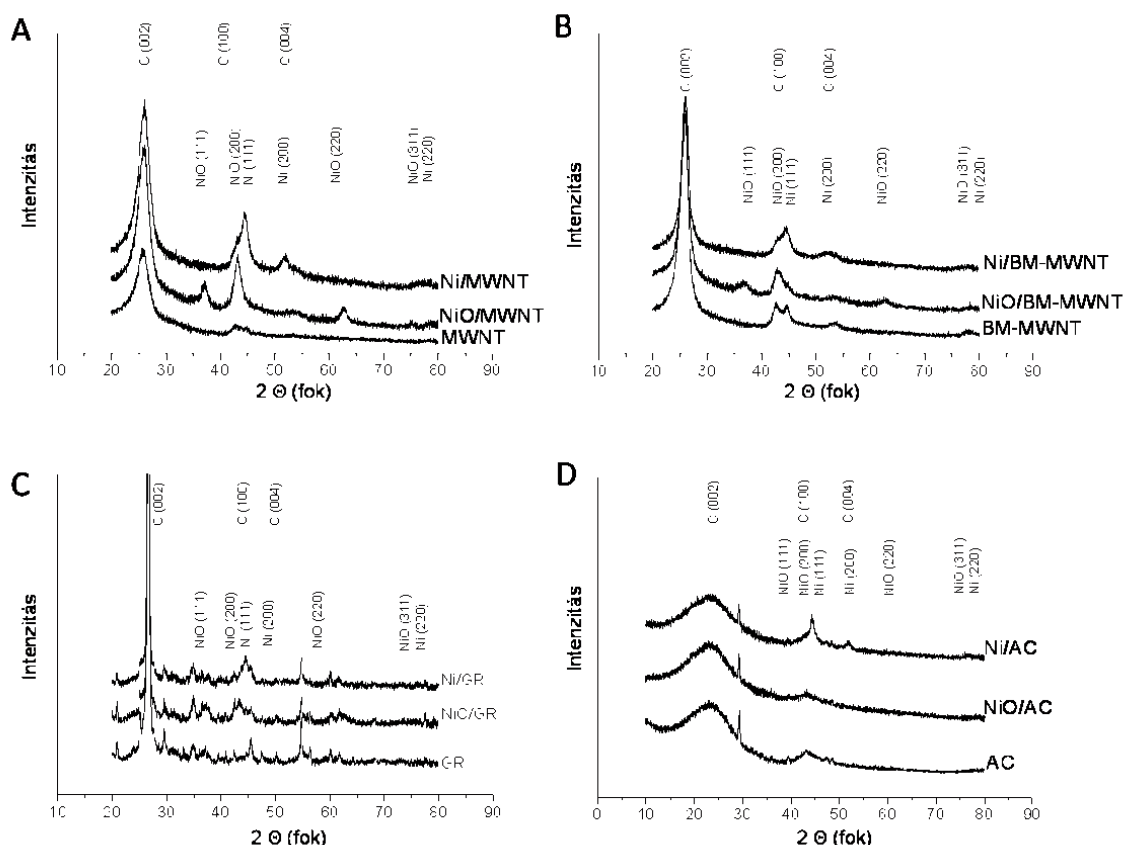
A CNT alapú katalizátorok esetében a  $d = 0,34$  nm rétegtávolságnál jelentkező reflexiók (5.7/A-B. ábra) a nanocsövek falait alkotó grafén lapok közötti távolságot (C (002)) mutatják<sup>232</sup>. Ezen reflexió a GR minták esetében erősebb intenzitással és kisebb félértékszélességgel mutatkoznak (5.7/C. ábra), mely a nagyobb fokú rendezettséget, azaz az összekapcsolódó grafén lapok sokasságát jelzik. Az AC esetében látható elnyúlt, kis intenzitású reflexió (5.7/D. ábra) a minta amorf jellegéről ad információt. Az összes minta esetében a  $d = 0,207$  nm és  $d = 0,171$  nm rétegtávolságot jelző kis intenzitású reflexiók a hexagonális grafitrács C (100) és C (004) Miller-indexű lapjait mutatják.



**5.6. ábra** A különböző katalizátorok Ni és NiO részecskéiről készített méreteloszlás görbék

Az XRD vizsgálatok jól mutatják, hogy a 380 °C-on történő oxidatív hőkezelés a katalizátor prekursor elbomlását idézték elő. A  $d = 2,403$  nm,  $d = 2,092$  nm,  $1,468$  nm és  $d = 1,2533$  nm reflexiók a lapon centrált köbös (fcc) nikkell(II)-oxid (111), (200), (220) és (311) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak.

A redukzív lépést követően, a NiO-ra jellemző reflexiók eltűnnek és a  $d = 2,108$  nm,  $d = 1,753$  nm és  $d = 1,213$  nm rétegtávolságot jelölő reflexiók jelennek meg, melyek a lapon centrált köbös rács osztályba tartozó elemi nikkell (111), (200) és (220) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak. A 350 °C-on történő redukciós lépés megegyezik a katalizátorok katalitikus tesztelését megelőző kezeléssel, mely arra enged következtetni, hogy a katalitikus reakciók során elemi nikkell van jelen. Mind az oxidatív, mind pedig a redukzív kezelést követően tapasztalt nikkell(II)-oxidra és nikkellre jellemző alacsony intenzitású és széles, elnyúlt reflexiók is a TEM felvételeken látott kisméretű nanorészecskék jelenlétét támasztják alá.



**5.7. ábra** A Ni tartalmú katalizátorokról készült Röntgen diffraktogrammok

A lapon centrált köbös kristályszerkezetű nikkell(II)-oxid és nikkell nanorészecskék reflexióira illesztett Lorentz-görbék alapján meghatároztuk a pontos csúcsközeget jelző  $2\theta$  értékeket és azok reflexióit, melyekből a Scherrer-egyenlet<sup>234</sup> alapján számoltuk az átlagos részecske átmérőket. Az 1. táblázat alapján elmondható, hogy az XRD mérésekből számított átmérők csak kis mértékben mutatnak a TEM felvételek alapján meghatározott méretek fölé.

A Scherrer-egyenlet térfogat szerinti átlagokon alapuló mérése alapján elmondható, hogy az általunk készített TEM felvételeken látható nanorészecskék mérete az egész mintára kiterjedően jó közelítést adnak.

Látható, hogy milyen erősen függ a kialakult részecskék mérete az alkalmazott hordozó szerkezetétől. Annak ellenére, hogy kémiai összetételt illetően nagyon kevés különbség van közöttük, a felszínen lezajló migrációs, kristályegyesülési folyamatok kinetikájában jelentős eltérés mutatkozik.



**1. táblázat** A NiO és Ni nanorészecskék átlagos átmérője a TEM és az XRD mérések alapján

Hordozó	NiO (nm)		Ni (nm)	
	TEM	XRD	TEM	XRD
szén nanocső	$5,6 \pm 1,6$	$7,4 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,7$	$5,6 \pm 0,3$
tört szén nanocső	$3,1 \pm 1,2$	$3,8 \pm 0,4$	$6,2 \pm 1,0$	$7,7 \pm 0,3$
aktív szén	-	-	$6,7 \pm 2,4$	$8,6 \pm 0,7$
grafit	$3,5 \pm 1,1$	$5,9 \pm 0,3$	$5,6 \pm 1,6$	$10,6 \pm 0,2$

#### 5.2.4. Katalitikus vizsgálatok

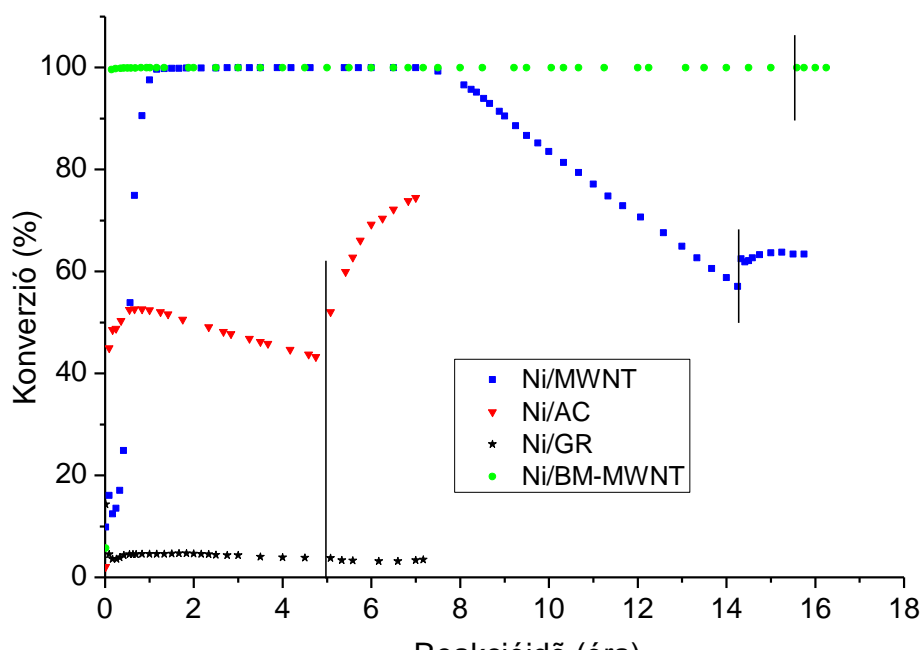
A különböző szénelapú katalizátorokat ciklohexén (CH) hidrogénezési és dehidrogénezési reakciókban teszteltük. A mérések előtt aktiváltuk a mintákat első lépésben N<sub>2</sub>-atmoszférában (100 cm<sup>3</sup>/perc, 350 °C-ig 30 °C/perc felfűtési sebességgel) majd ugyanezen a hőmérsékleten H<sub>2</sub>-atmoszférában (1 óra, 30 cm<sup>3</sup>/perc).

A vizsgálatok első részében arra voltunk kíváncsiak, hogy mennyi ideig őrzik meg aktivitásukat a katalizátorok. Az 50 °C-on temperált reaktortérbe kerülő gázkeverékben a ciklohexén:hidrogén arány 1:9 volt.

Ahogy az megfigyelhető a 5.8. ábrán, a két nanocsöves mintán elért konverziók a kiindulási CH:H<sub>2</sub> (1:9) arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén. A nem tört szén nanocső esetén a katalizátor kb. 1 óra alatt éri el a maximális aktivitás értékét, majd 8 óra elteltével az aktivitás egyenletesen csökkenő tendenciát mutat. Ezzel szemben a tört szén nanocső hordozós minta gyakorlatilag a kezdetektől fogva 100 %-os konverziót produkál, 16 órával a reakció elindítását követően is maximális konverziót mértünk ezen a mintán. A grafit hordozós minta végig alacsony aktivitást mutatott, ami a kis fajlagos felület (3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) miatt nem meglepő. Az aktív szén hordozós katalizátor aktivitása kezdetben kismértékben nőtt, majd egy óra elteltével lassan csökkenni kezdett.

Bizonyos idő elteltével lecsökkentettük a CH:H<sub>2</sub> arányt (1:4), így elértük, hogy a tartózkodási idő megnövekedjék a reaktorban (ezt a pontot szimbolizálják a 5.8. ábrán látható függőleges fekete vonalak). A grafit és a tört nanocső esetén nem tapasztaltunk változást. A grafitnál valószínűleg a kis fajlagos felület volt a szűk keresztmetszet, míg a másik esetben eddig is maximális volt a konverzió. Ezzel szemben a nem tört nanocső hordozós minta esetén az eddig tapasztalt konverziócsökkenés megállt, sőt kismértékű emelkedés volt tapasztalható. Ennél is nagyobb változást figyelhattunk meg az aktív szén hordozós minta esetén: a katalizátor aktivitása jelentősen, majd kétszeresére nőtt az eredeti aktivitáshoz képest.

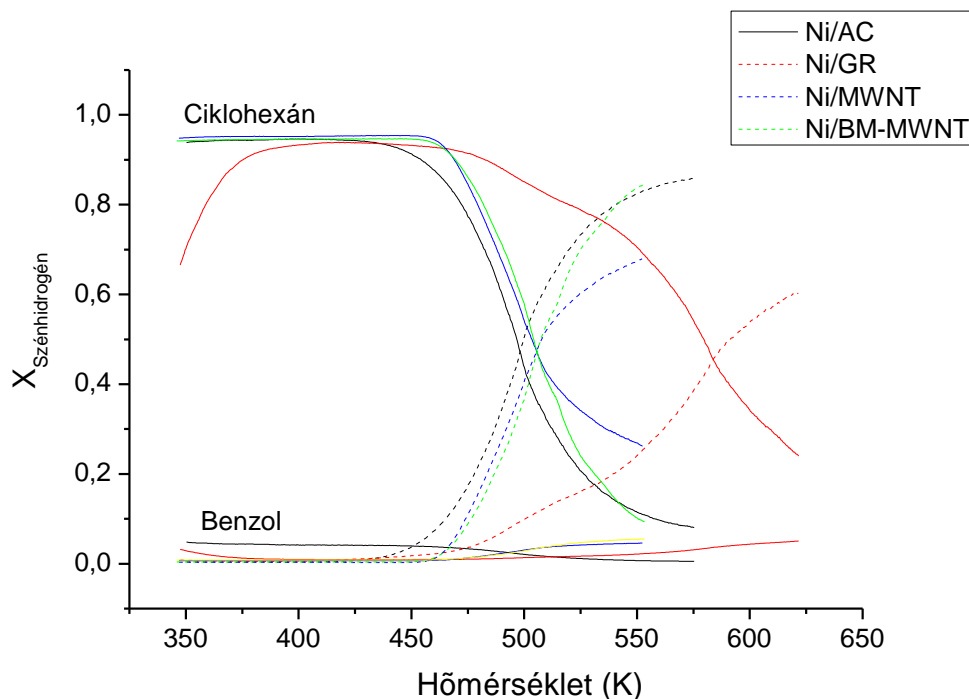




**5.8. ábra** A különböző szén alapú Ni katalizátorokon mért konverziók

Kíváncsiak voltunk arra is, hogy a hidrogénezési/dehidrogénezési reakciók egyensúlyát hogyan befolyásolják azonos fémtartalom mellett a különböző szénhordozók. Ennek érdekében hőmérséklet programozott reakció (TPR) vizsgálatokat végeztünk (5.9. ábra) 50-280 °C hőmérséklet tartományban 1:4 arányú,  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  betáplálási sebességű  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  gázkeveréket alkalmazva  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{perc}^{-1}$  felfűtési sebesség mellett.

A feketével jelölt görbék a ciklohexán mennyiségének változását jelzik a reakcióelegyben, míg a piros görbék a benzol mennyiségének változását mutatják. Jól látható, hogy a nanocső hordozós minták esetén az egyensúlyi hőmérséklet (ahol a hidrogénezés és a dehidrogénezés egyensúlyban van) megegyezik, mindkét esetben 504 K. Az aktív szén esetén ez a hőmérséklet valamivel alacsonyabb (496 K), míg a legmagasabb hőmérséklet értéket a grafitnál tapasztaltuk (579 K). Ezen kívül, az 530 K-nél tapasztalható meredekség változás a grafitot jelző görbén arra enged következtetni, hogy ezen a hőmérsékleten mechanizmusváltás történhetett.



**5.9. ábra** *Hőmérséklet programozott reakció (TPR) a különböző szén hordozós Ni katalizátorok esetében*

A mérésekből kiderül, hogy az alacsonyabb fajlagos felület értékek ellenére mind az MWNT ( $275 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mind pedig a BM-MWNT ( $237 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) alapú katalizátorok aktivitása is felülmúlja az AC alapú minták ( $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) hidrogénező képességét. Ennek egyik oka lehet, hogy a CNT-ek rendelkeznek a grafitra jellemző felszíni kémiával (nyílt  $\pi e^-$ -rendszer) és az ebből adódó sajátos termikus és elektromos tulajdonságokkal. A csöves morfológiából adódó sajátos makro struktúra is kedvezően hathat az áramlási viszonyokra. Az is kiderült, hogy a NiO és Ni nanorészecskék mérete, felületi diffúziója erősen függ az alkalmazott szén allotrópoktól. A hordozó struktúrája, felületi kémiája is nagy befolyással van a katalizátorok aktivitására.

### 5.3. Palládium/szén nanokompozitok előállítása és vizsgálata

Kíváncsiak voltunk arra, hogy a fentebb említett fém/szén rendszerekre jellemző speciális kölcsönhatások, katalitikus tulajdonságok és jelenségek más fémek esetében hogyan alakulnak. Ennek érdekében, a Ni/C katalizátorok analógiájára palládium/szén nanokompozitokat készítettünk.

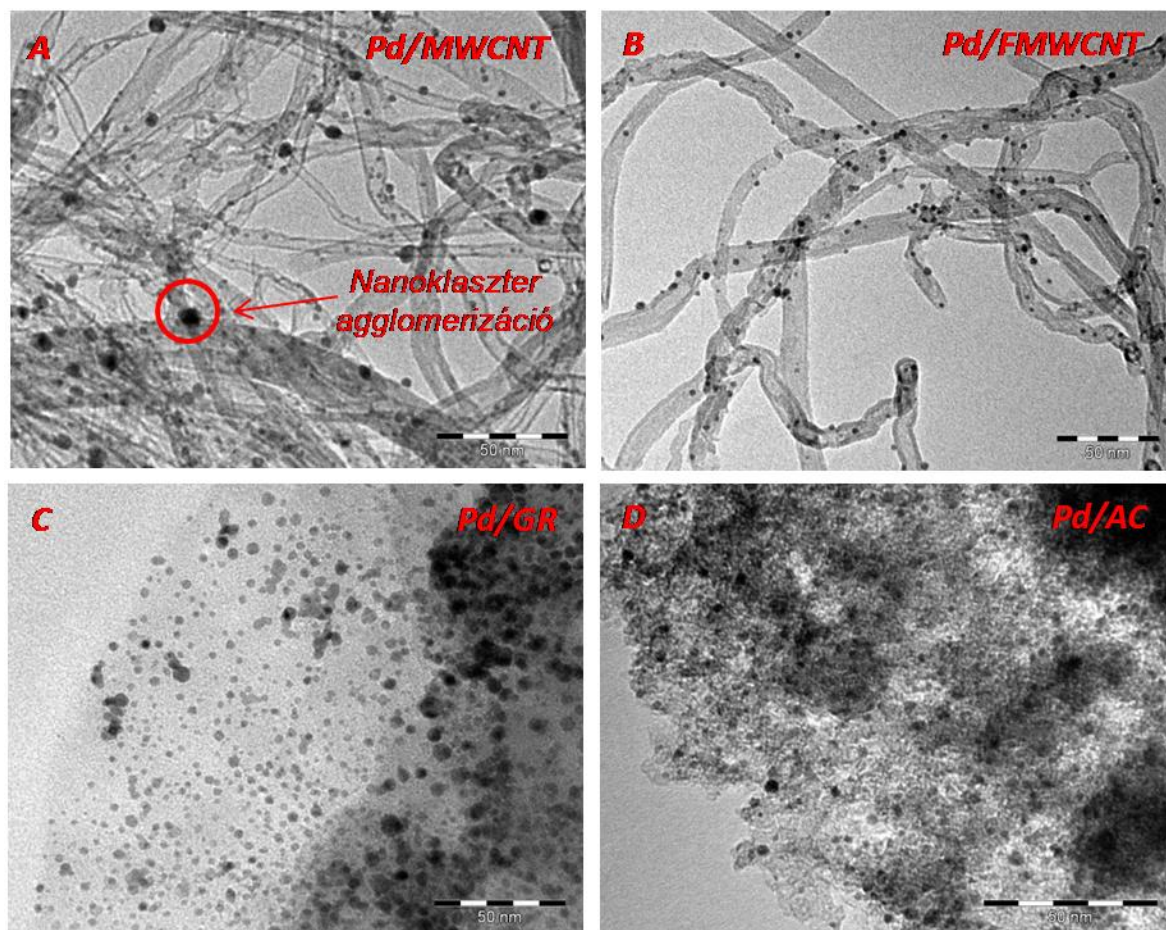
#### 5.3.1. Pd/C nanokompozitok előállítása

Hordozóként a fentebb említett többfalú szén nanocsövet (MWCNT), aktív szenet (AC), grafitot (GR), illetve – a malomban funkcionális CNT helyett – kémiaiilag funkcionális szén nanocsövet (FMWCNT) alkalmaztunk. Palládium-acetát szolgált a katalizátor forrásaként; impregnáló közegnek toluolt választottuk.

Az előző fejezetben bemutatott nedves közegű impregnálás során a palládium-acetát toluolos oldatában 4 órás ultrahangos kezelés segítségével eloszlattuk a szén alapú hordozót. 15 órás kevertetés után a toluolt N<sub>2</sub> atmoszféra alatt elpárologtattuk, majd a mintákat 80 °C-on szárítottuk. Ezt követően 185 °C-os (2 óra) majd 380 °C-os (1 óra) hőkezelésnek vetettük alá a mintákat a katalizátor prekursor elbontásának, illetve az oldószerből maradó szerves szennyezők eltávolításának érdekében. Az így kapott minták PdO/MWCNT, PdO/FMWCNT, PdO/GR, és PdO/AC elnevezéseket kapták. A katalizátor előkezelési paramétereivel azonos módon (350 °C, H<sub>2</sub> atmoszféra, 2 óra) kezelt mintákat is készítettünk a pontosabb katalizátor-karakterizálás miatt (Pd/MWCNT, Pd/FMWCNT, Pd/GR, Pd/AC).

#### 5.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok

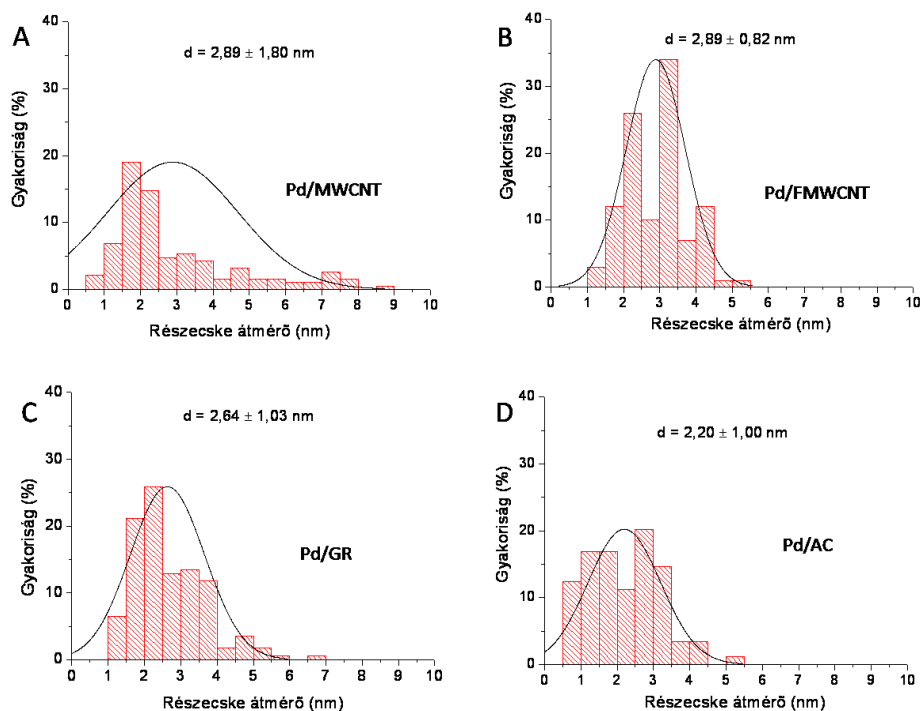
A Pd-tartalmú mintákról készült TEM felvételeken (5.10. ábra) jól látható, hogy a katalizátor szemcsék a hordozóra kiterjedően homogén eloszlásban fedik a hordozók felszínét. A részecskék 1-8 nm átmérővel rendelkeznek. Érdekes megjegyezni, hogy a Pd/MWCNT katalizátor esetében (5.10/A. ábra), az egyes, nagyobb (7-8 nm) részecskék kisebb (1-2 nm) átmérőjű nanoklaszterek agglomerizációjaként jelentkeznek. Ez a hatás a Pd/FMWCNT (5.10/B. ábra) esetében nem jelentkezik, mely a felszíni, oxigén tartalmú funkcionális csoportok/nanorészecske kölcsönhatásoknak tulajdonítható.



**5.10. ábra** A különböző Pd/C nanokompozitokról készült TEM felvételek (50 nm-es skála minden esetben)

A TEM felvételek alapján készített részecskeméret-eloszlás görbék (5.11. ábra) jól mutatják, hogy a Pd részecskék átlagos mérete szűk tartományban (2,20-2,89 nm) változik a különböző hordozók esetében. Érdeemes megjegyezni, hogy a Ni/C katalizátorokkal szemben, a Pd részecskék méretét nem befolyásolja nagy mértékben a hordozó tulajdonsága.

Annak ellenére, hogy az átlagos részecske átmérők a Pd/MWCNT (5.11/A. ábra) és Pd/FMWCNT (5.11/B. ábra) esetében megegyeznek, a Pd/FMWCNT minta esetében tapasztalt kisebb szórás érték a funkcionálisítás hatásának tudható be.



**5.11. ábra** Pd/C nanokompozitok katalizátor szemcséiről készített méreteloszlás görbék

### 5.3.3. Röntgen diffraktometriás vizsgálatok

Az XRD vizsgálatok jól mutatják, hogy a 380 °C-on történő oxidatív hőkezelés a katalizátor prekursor elbomlását idézték elő. A  $d = 2,645$  nm,  $d = 2,017$  nm,  $1,682$  nm,  $d = 1,525$  nm és  $d = 1,327$  nm reflexiók a tetragonális palládium(II)-oxid (101), (110), (112), (103) és (211) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak.

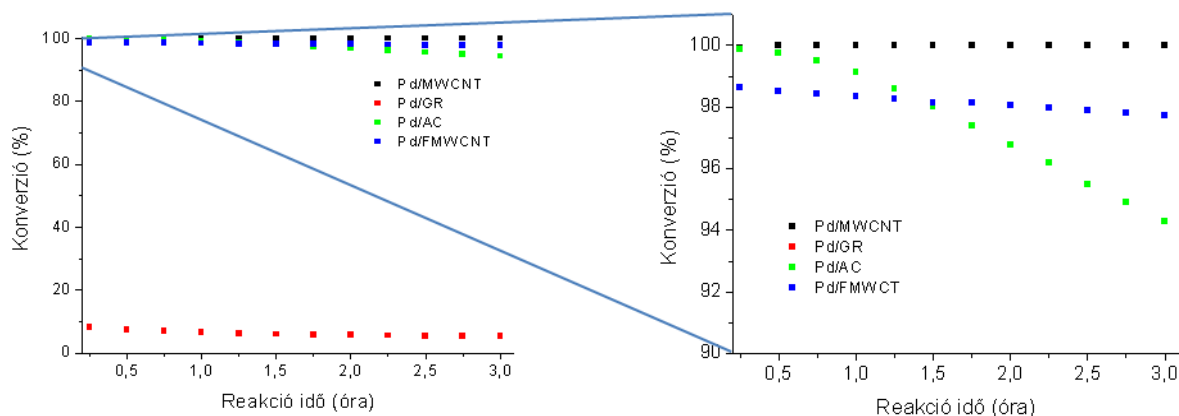
A redukzív lépést követően, a PdO-ra jellemző reflexiók eltűnnek és a  $d = 2,248$  nm és  $d = 1,371$  nm rétegtávolságot jelölő reflexiók jelennek meg, melyek a lapon centrált köbös rács osztályba tartozó elemi palládium (111) és (220) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak. A 350 °C-on történő redukciós lépés megegyezik a katalizátorok katalitikus tesztelését megelőző kezeléssel, mely arra enged következtetni, hogy a katalitikus reakciók során elemi palládium van jelen.

Mind az oxidatív, mind pedig a redukzív kezelést követően tapasztalt palládium(II)-oxidra és elemi palládiumra jellemző alacsony intenzitású és széles, elnyúlt reflexiók is a TEM felvételeken látott kisméretű nanorészecskék jelenlétét támasztják alá.

Az aktív szén hordozós minták esetében érdemes megjegyezni, hogy a PdO-ra jellemző csúcsok az oxidatív hőkezelést követően láthatóvá válnak (5.12/D. ábra), mely jelenséget a NiO esetében nem tapasztaltunk. Ez a palládium és nikkel prekursor, illetve azok oxidjainak rácsbeli és elektronikai különbségeinek tudható be.



A kokszos lemergeződéshez vezető szénhidrogén krakkolódási folyamatok egyes Lewis-, illetve Broensted-sav centrumokon kedvezményezettek<sup>235</sup>. Ezen megállapítások által vezérelve további – a katalizátorhordozó felszínén kialakult funkciós csoportokra irányuló – vizsgálatokat tűztük ki célul.



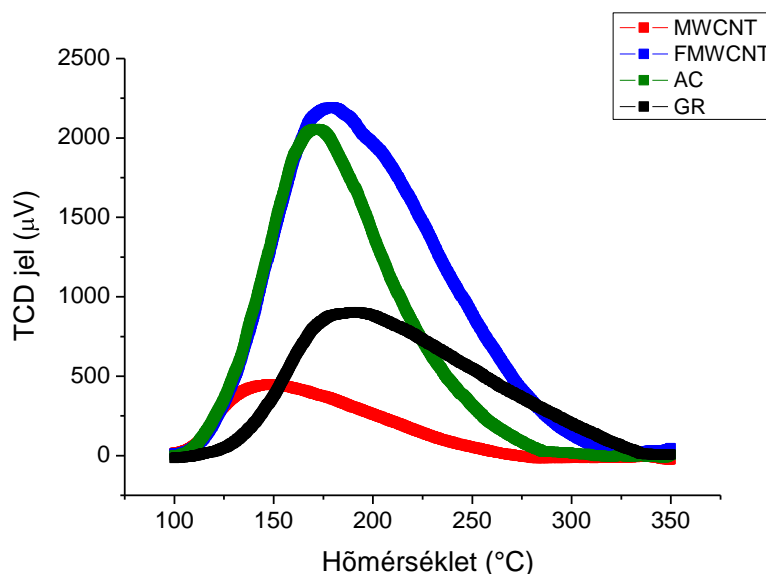
**5.13. ábra** A különböző Pd/C nanokompozitokon mért konverzió értékek

### 5.3.5. Hőmérséklet programozott deszorpció

A katalitikus tesztek során tapasztalt dezaktiválódás különbségek miatt a Pd/C rendszerekben alkalmazott hordozókat NH<sub>3</sub> TPD vizsgálatoknak vetettük alá. Az előbbieken tárgyalt katalizátor előkezelés (H<sub>2</sub> atmoszféra, 350 °C) alkalmazása után a mintákat, He atmoszférában öblögettük mialatt azok szobahőmérsékletre hűltek vissza. Ezek után szakaszos üzemmódban addig adagoltunk NH<sub>3</sub> gázt (He hígítás mellett) a mintára, amíg a lejövő gázban lévő ammónia koncentráció az utolsó 3 adagolási pulzus esetében is megegyezett. He gázzal történő öblítés után (30 perc) 10 °C·perc<sup>-1</sup> felfűtési sebesség mellett 350 °C-ig növeltük a minták hőmérsékletét miközben hővezető-képesség mérő detektorral követtük a lejövő NH<sub>3</sub> gáz mennyiségét.

Az ammónia deszorpció minden szén allotróp esetében 100 °C-on indult meg és 350 °C-on teljesen végbe ment (5.14. ábra). A deszorpciós görbék unimodálisak, mely egy típusú aktív hely jelenlétére enged következtetni.





**5.14. ábra** A Pd/C rendszereknél alkalmazott hordozók  $\text{NH}_3$  TPD spektrumai

Az ammónia deszorpcióra vonatkozó csúcsmaximum értékek a 146,6-191,8 °C tartományba esnek (2. táblázat), mely eredmények a felszíni hibahelyekből, illetve funkciós csoportokból adódó gyenge Brønsted-féle savcentrumokra, illetve fizisorbeálódott  $\text{NH}_3$  jelenlétére utalnak<sup>236,237</sup>. A grafitnál tapasztalt kiemelkedően magas érték a grafit szennyezéseinek hatására vezethetőek vissza.

A görbék alatti területek integrálásából számított aktív hely koncentráció értékeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy a FMWCNT esetében kapott Brønsted-féle savcentrumok száma ( $0,0122 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ~6-szorosa az MWCNT-nél ( $0,0021 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) tapasztaltakénál, mely a funkcionálizálás során keletkezett  $-\text{COOH}$  csoportok jelenlétét támasztja alá.

**2. táblázat** A különböző hordozóknál tapasztalt csúcs maximum és aktív hely koncentráció értékek

Hordozó	$T_{\text{deszorpció}} (^{\circ}\text{C})$	$C_{\text{aktív hely}} (\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
CNT	146,6	0,0021
FCNT	179,5	0,0122
AC	171,2	0,0088
GR	191,8	0,0056



Az aktív helyek száma az FMWCNT és az AC ( $0,0088 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) hordozók esetében a legmagasabbak. Annak ellenére, hogy a funkcionizált CNT alapú hordozó felszínén találhatóak legnagyobb mennyiségben a kokszképződést elősegítő aktív helyek, – az AC hordozó esetében bekövetkezett – lemergeződés nem volt tapasztalható (5.13. ábra). Amíg az aktív szén apró pórusainak eltömődésével, összeroppanásával a katalizátorszemcsék a reaktív gázoktól elzáródhatnak, addig a FMWCNT esetében ez nem következik be a stabil, „szellős”, kazal-szerű szerkezetnek köszönhetően.

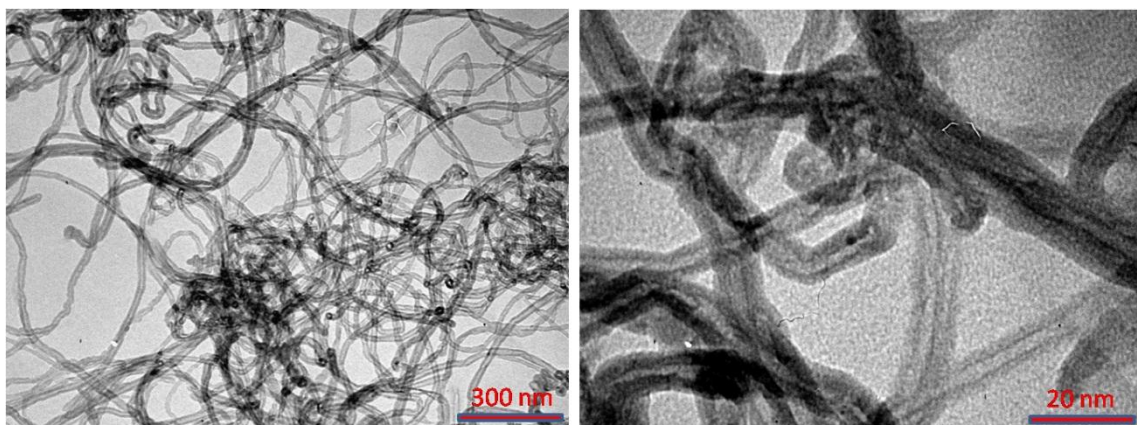
## 5.4. MWCNT hordozott katalizátorokon alapuló $\text{H}_2$ termelés

Munkánk e szakaszában különböző CNT hordozott fém rendszereket teszteltünk katalitikus etanol gőzreformálási reakciókban (EGR). Célunk volt minél nagyobb  $\text{H}_2$  gázra vonatkozó kitermelés és szelektivitás elérése lehetőleg minél alacsonyabb reformálási hőmérsékletet alkalmazva. A CNT alapú katalizátorokat kereskedelemben kapható, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátorral (Crosfield HTC400; 16,6 tömeg% fém-tartalom; részecske méret  $<250 \text{ }\mu\text{m}$ ; BET felület:  $112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) hasonlítottuk össze.

### 5.4.1. CNT alapú katalizátorok készítése

A kísérletek alapjául, kereskedelemben kapható MWCNT-t (Sigma-Aldrich) alkalmaztunk. A nanocsövek 10-15 nm külső átmérővel, 2-6 nm belső átmérővel és 0,1-10  $\mu\text{m}$  hosszúsággal rendelkeztek. A jobb katalizátor-hordozó kölcsönhatás elérésének érdekében - a fentebb már említett - oxidatív közegű funkcionizálást (13 óra, cc.  $\text{HNO}_3$ ) hajtottunk végre. Az oxidatív kezelés során a csöves és felszíni morfológia jelentős mértékben nem változott meg (5.15. ábra).

A CNT felületi módosítását követően – a már többször említett – nedves közegű impregnálási módszerrel készítettük el a különböző Ni, Co, Pt és Rh tartalmú katalizátorokat, úgy hogy a bevitt katalizátor mennyiség a fém/CNT arányt tekintve 10 tömeg%-nyi legyen. A katalizátorkészítési paramétereket a 3. táblázatban foglaltuk össze.



**5.15. ábra** Az etanol gőzreformáláshoz használt katalizátor alapjául szolgáló funkcionizált szén nanocsövek

### 3. táblázat A különböző CNT alapú katalizátorok főbb szintézis-paraméterei

Katalizátor	Impregnálási paraméterek	Száritás	Kalcinálás	Fém tartalom - EDX (w%)
<b>Ni-CNT</b>	1000 mg funkcionizált CNT-et 150 ml 3,27 mg/ml Ni(acac) <sub>2</sub> benzolos oldatában 4 óráig ultrahanggal kezeltük, majd egy éjszakán át kevertettük.		105 °C, 45 min 300 °C, 120 min	10,1 ± 2,1
<b>Co-CNT</b>	1000 mg funkcionizált CNT-et 200 ml 3,36 mg/ml Co(acac) <sub>3</sub> toluolos oldatában 4 óráig ultrahanggal kezeltük, majd egy éjszakán át kevertettük.	A kevertetést követően az impregnáló közeget levegő áram alatt (20 ml/min) elpárologtattuk, majd a mintát 70 °C-on szárítottuk	105 °C, 45 min 245 °C, 45 min	15,4 ± 0,9
<b>Pt-CNT</b>	1000 mg funkcionizált CNT-et 200 ml acetonban 4 óráig ultrahanggal kezeltünk, majd 20 ml 11.5 mg/ml H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> acetonos oldatát adtuk a szuszpenzióhoz amit egy éjszakán át kevertettünk.		105 °C, 45 min 245 °C, 45 min 300 °C, 45 min	7,7 ± 1,2
<b>Rh-CNT</b>	940 mg funkcionizált CNT-et 200 ml toluolban 4 óráig ultrahanggal kezeltünk, majd 80 ml 5 mg/ml Rh(acac) <sub>3</sub> toluolos oldatát adtuk a szuszpenzióhoz amit egy éjszakán át kevertettünk.		105 °C, 45 min 245 °C, 45 min 300 °C, 45 min	9,2 ± 3,9

#### 5.4.2. CNT alapú katalizátorok jellemzése

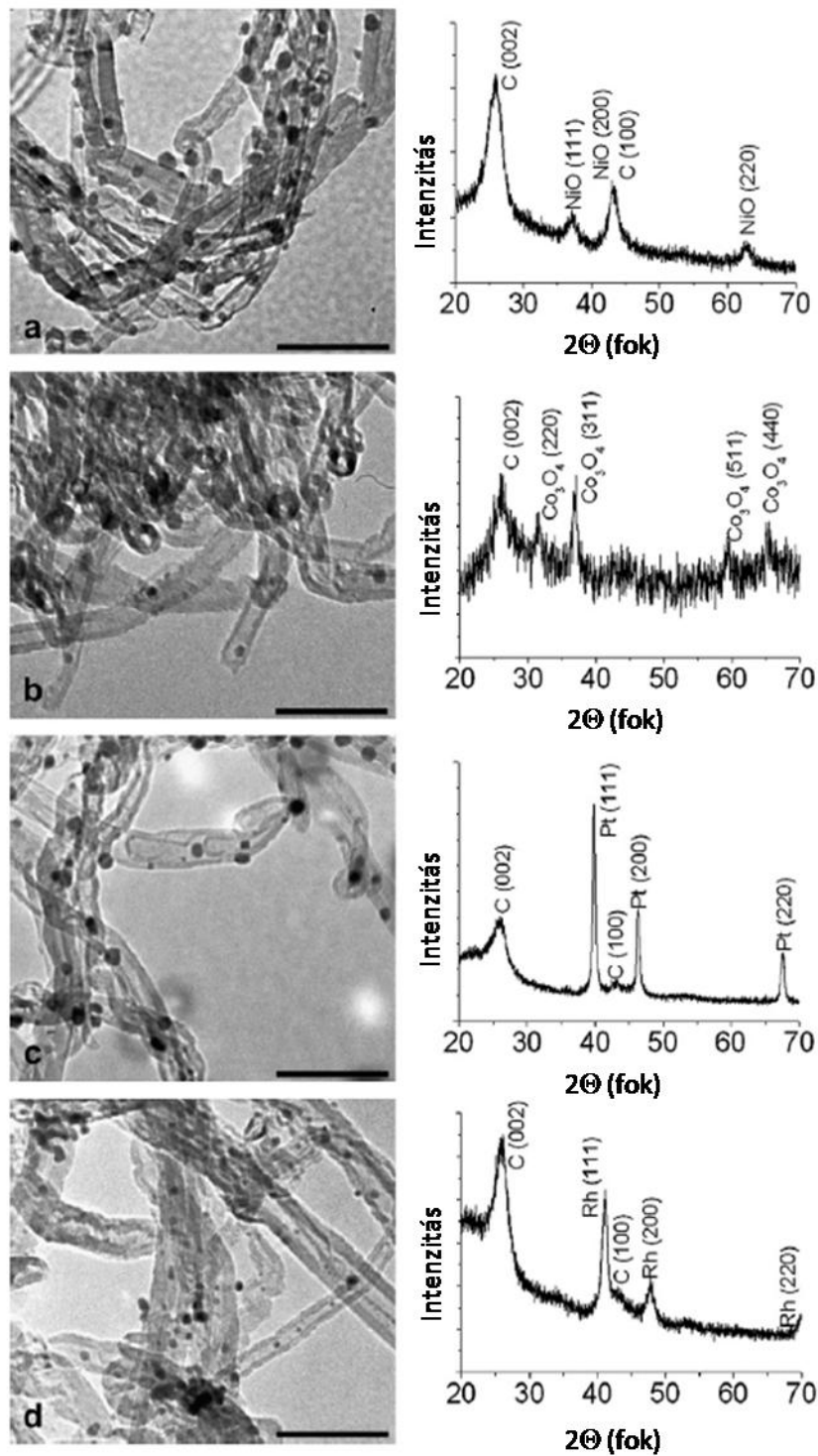
A hőkezelést követően, a katalizátor prekúzzorral impregnált CNT katalizátorok esetében azt találtuk, hogy a képződő katalizátor szemcsék a CNT felszínén homogén eloszlásban helyezkednek el. A részecskék mérete szűk (1-10 nm) tartományba esik, átlagosan 5 nm-es átmérővel rendelkeznek (5.16. ábra).

Az aktiválást megelőzően, közvetlenül a kalcinálási lépést követően készített XRD mintázatok a katalizátorok fémes és oxidos állapotára engednek következtetni (5.16. ábra). A

Ni-CNT minta esetében a  $d = 2,425$  nm,  $d = 2,015$  nm, és  $d = 1,429$  nm reflexiók a lapon centrált köbös (fcc) nikkell(II)-oxid (111), (200) és (220) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak. A Co-CNT esetében a  $d = 2,846$  nm,  $d = 2,428$  nm,  $d = 1,568$  nm és  $d = 1,411$  nm reflexiók a lapon centrált köbös (fcc) kobalt(II,III)-oxid (220), (311), (511) és (440) laptávolságait mutatják.

A  $d = 2,273$  nm,  $d = 1,926$  nm, és  $d = 1,385$  nm reflexiók a lapon centrált köbös (fcc) elemi Pt (111), (200) és (220) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak a Pt-CNT katalizátor esetében. A  $d = 2,179$  nm,  $d = 1,913$  nm, és  $d = 1,343$  nm reflexiók a lapon centrált köbös (fcc) elemi Rh (111), (200) és (220) Miller-indexű lapjaira engednek következtetni a Rh-CNT minta esetében.

Látható, hogy a Ni és Co tartalmú minták esetében a kalcinálás az oxid fázis kialakulásának kedvez, míg a nemesfém tartalmú katalizátoroknál az elemi forma alakul ki a hőkezelés során. A Co-CNT minta esetében a prekursor  $\text{Co}(\text{acac})_3$ -ból kialakult Co(II,III)-oxid mutatja, hogy az oxidáció során redukció történt. Ennek egy lehetséges magyarázata a CNT hordozó által okozott szén redukció.



**5.16. ábra** A Ni-CNT (a), Co-CNT (b), Pt-CNT (c) és Rh-CNT (d) mintákról készült TEM felvételek (50 nm-es skála minden esetben) és a hozzá tartozó XRD mintázatok a kalcinálást követően

A TEM képek alapján, illetve az XRD mintázatok egyes reflexióinak kiszélesedéséből (a Scherrer-egyenlet segítségével) számított átlagos katalizátor szemcse méreteket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

**4. táblázat** A TEM, illetve XRD vizsgálatok alapján számított átlagos szemcseméretek

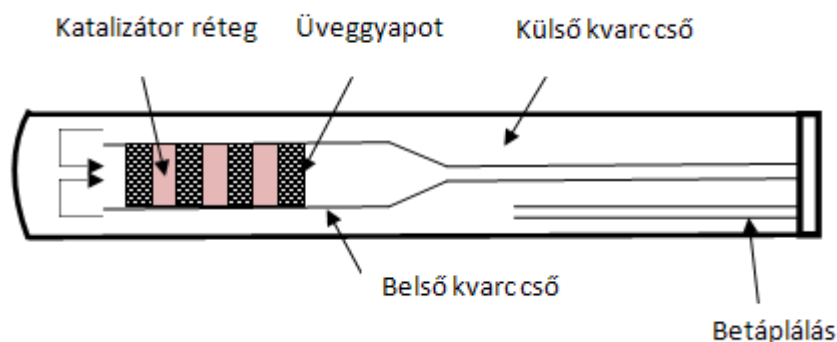
Minta	d <sub>TEM</sub> (nm)	d <sub>XRD</sub> (nm)	Megjegyzés
Ni-CNT	4,8	5,0	monodiszperz
Co-CNT	6,0	11,5	polidiszperz
Pt-CNT	4,0	19,2	polidiszperz
Rh-CNT	5,8	9,1	nanoklaszterek jelenléte

A Co-CNT és Pt-CNT minták esetében a TEM felvételek készítésekor nagyobb méretű katalizátor szemcséket is találtunk a CNT felszínén. Ezek jelenlétét bizonyítják a Scherrer-egyenlet alapján történő számítások. A ródiummal készült katalizátorok esetében – a fentebbi fejezetben taglalt Pd/MWCNT mintánál említett (5.10. ábra) – az 1-2 nm átmérőjű részecskékből 20-50 nm nagyságú, agglomerálódott nanoklasztereket figyeltünk meg. A Ni-CNT katalizátornál tapasztalt TEM és XRD alapján számított átlagos részecskeméreteket közel azonossága a Ni részecskék – a minta egészére kiterjedő – homogén, monodiszperz eloszlását bizonyítják.

A kalcinált katalizátorokról készített EDS mérések alapján meghatároztuk a fém koncentrációját a különböző katalizátorok esetében. A Co-CNT mintánál tapasztalt kiugróan nagy érték ( $15,4 \pm 0,9$  tömeg%) elképzelhető, hogy a kalcinálási hőmérsékleten történt a Co alapú katalizátor által végzett szén oxidációs és a katalizátor szenes redukciójának a következménye.

#### 5.4.3. Katalizátorok tesztelése etanol gőzreformálási reakciókban

A katalitikus tesztek során, a „belső” kvarc reaktor belsejébe 100 mg CNT alapú katalizátort üveggyapot rétegek közé szorítottunk be (5.17. ábra). Ez a mennyiség a viszonyítási alapként szolgáló, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetében 300 mg volt.



**5.17. ábra** Az etanol gőzreformálási tesztekhez alkalmazott reaktor sematikus ábrája

Minden egyes etanol reformálási katalitikus teszt előtt a következő módon aktiváltuk a különböző MWCNT alapú katalizátorainkat: A reaktorteret 350 °C-ra melegítettük 10 °C·min<sup>-1</sup> sebességgel N<sub>2</sub> gáz áramoltatása mellett, majd H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gáz 1:4 arányú elegyét vezettük be a hőmérséklet tartása mellett. 30 perces áramoltatás után a redukáló atmoszférában kihűtöttük a reaktorteret.

Az aktiválást követően, 1:3 arányú etanol:víz elegyet 0,09 ml/min sebességgel tápláltunk be egy perisztaltikus pumpa segítségével a „külső” kvarc csőbe, mely reakció elegyet N<sub>2</sub> áram segítségével továbbítottunk a katalizátor ágyra (5.17. ábra). A reakció elegy:N<sub>2</sub> gáz aránya 1:4 volt a kísérletek során 600 ml·min<sup>-1</sup> teljes betáplálási sebesség mellett. A reformálási reakciókat 150-450 °C hőmérséklettartományban hajtottuk végre atmoszférikus nyomás alatt.

A kilépő áram CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH koncentrációját FT-IR módszerrel (Gaset), a képződő H<sub>2</sub> mennyiségét hővezető-képesség mérő gáz analizátorral követtük (XMTTC).

A következő számítások alapján végeztük a kiértékelést:

Etanol konverzió (%):

$$X\% = \frac{C_2H_5OH_{in} - C_2H_5OH_{out}}{C_2H_5OH_{in}} \times 100$$

ahol “i” a termékek mennyiségét mutatják a kilépő áramban (i = CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>)

H<sub>2</sub> szelektivitás:

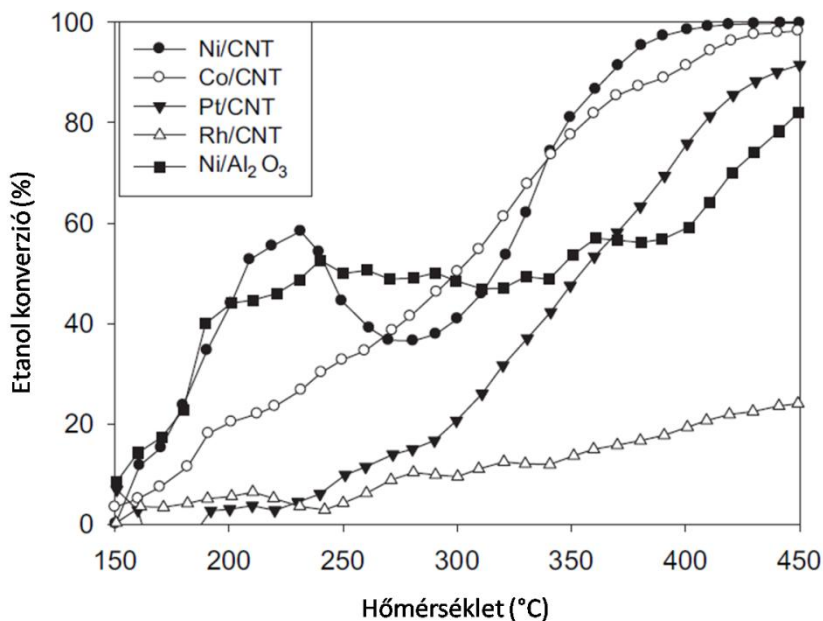
$$S_{H_2} = \frac{H_{2,termék}}{(C_2H_5OH_{be} - C_2H_5OH_{ki}) + (H_2O_{be} - H_2O_{ki})} \times 100$$

H<sub>2</sub> kitermelés:

$$Y_{H_2} = \frac{H_{2,ki}}{C_2H_5OH_{be}}$$

Az etanol gőzreformálási reakció során, a Ni/CNT és Co/CNT katalizátorokkal 90 %-os konverziót értünk el 400 °C hőmérsékleten (5.18. ábra). Alacsonyabb hőmérsékleten (~150 °C) a Pt/CNT és Rh/CNT katalizátorok kivételével minden esetben növekedést tapasztaltunk az etanol konverzió tekintetében. A Ni/CNT katalizátor esetében 200 °C hőmérsékleten 43 %-os konverziót sikerült elérni. Ezen a hőmérsékleten – a konverzió tekintetében – az aktivitási sorrend a következőképpen alakult: Ni/CNT = Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co/CNT > Pt/CNT > Rh/CNT.

300 °C hőmérsékleten ez az aktivitási sorrend a következőre változott: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Co/CNT > Ni/CNT > Pt/CNT > Rh/CNT. Ezen hőmérséklet környékén a Ni alapú katalizátorok esetében csökkenő tendencia mutatkozik, mely elképzelhető, hogy a mellékreakciókban képződő CH<sub>4</sub> bomlásából származó kokszt képződésének vagy a képződő CO gáz adszorpciójának köszönhető hordozó/részecske határokon kialakuló kokszt eredménye<sup>238</sup>. A reakció utáni, Ni/CNT katalizátorról készített TEM felvételek a Ni részecskéken és azok közelében lerakódott szén jelenlétére utalnak.



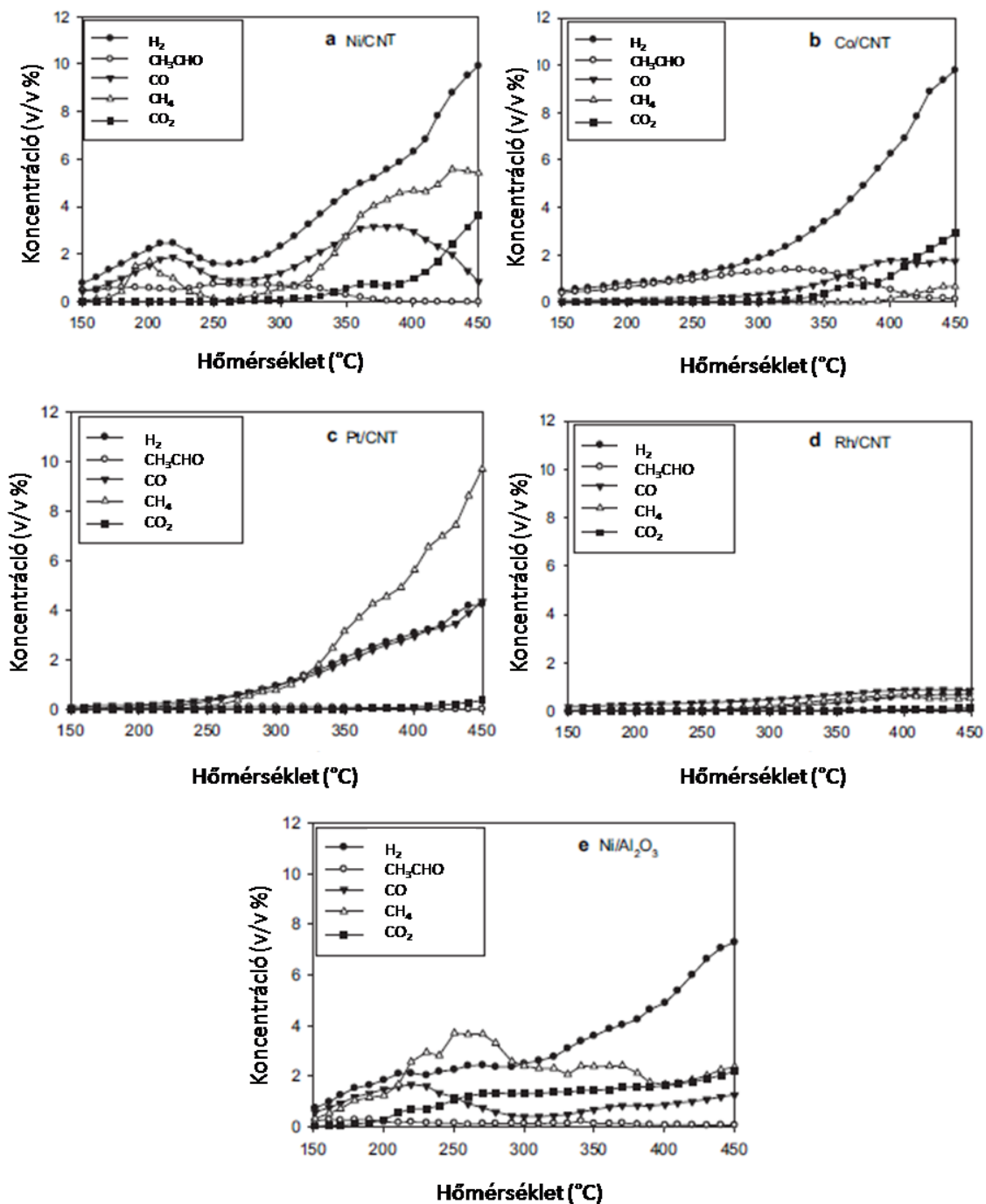
**5.18. ábra** Az etanol konverziója a különböző reakció hőmérsékleteken az egyes katalizátorok esetében

A Co/CNT és Ni/CNT katalizátorok alkalmazásával 300 °C feletti hőmérsékleten magasabb konverzió érhető el, mint a kereskedelmi katalizátor esetében. A Ni/CNT minta segítségével már 400 °C hőmérsékleten majdnem teljes az átalakulás (98 %), mely értéket a Co/CNT mintával 430 °C hőmérsékleten tudtunk elérni. A kereskedelmi forgalomban kapható Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral – annak ellenére, hogy e minta esetében az alkalmazott katalizátor mennyiség, illetve a fém koncentrációja is magasabb volt – 80 %-os értéket tudtunk elérni 450 °C-on. A Ni és Co alapú katalizátorok esetében tapasztalt magas konverzió értékek jó egyezést mutatnak más szervetlen vegyületeken hordozott társaikkal végzett hasonló kísérletekben<sup>239,240</sup>. Az aktivitási sorrend a következőképpen alakult 400 °C-on: Ni/CNT = Co/CNT > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Pt/CNT >> Rh/CNT.

A Pt/CNT katalizátor esetében, az alacsonyabb hőmérséklet tartományban (150-300 °C) tapasztalt kismértékű konverzió értékek rohamosan növekednek, 350 °C felett a viszonyítási katalizátorral versenybe szállva. A Rh alapú katalizátor – más közleményekkel ellentétben<sup>241</sup> – a reakció hőmérséklet teljes tartományában alacsony aktivitást mutatott, mely a TEM vizsgálatoknál említett nagyobb méretű Rh fém nanoklaszterek jelenlétéből adódhat.

A katalizátorok EGR reakcióban történő viselkedésének felderítéséhez a kilépő gázáramban vizsgáltuk az egyes termékek (H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) koncentrációját (5.19. ábra). A Ni/CNT katalizátor esetében, a 150-250 °C hőmérséklet tartományban keletkező H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és CO termékek a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub> és CH<sub>3</sub>CHO → CO + CH<sub>4</sub> reakciók eredménye<sup>242</sup>. Az alacsony CH<sub>3</sub>CHO koncentráció a gyors bomlásnak köszönhető. 300 °C feletti hőmérsékleten növekedő H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és CO koncentráció a fentebb említett reakciók<sup>239,243</sup> és a magasabb etanol konverzió (5.18. ábra) következményei. 370 °C felett, a CO koncentrációjának csökkenése, illetve a CO<sub>2</sub> koncentrációjának növekedése a víz-gáz reakciónak (WGSR) köszönhető<sup>244</sup>. A 410 °C felett felgyorsuló H<sub>2</sub> képződés és CH<sub>4</sub> képződés lassulása a CH<sub>4</sub> bomlásának, illetve más reakció utak lejátszódására utalhatnak<sup>242</sup>.





**5.19. ábra** Az EGR reakcióban képződő termékek koncentrációja a kilépő gázáramban a különböző katalizátorok esetében

A Co/CNT katalizátort alkalmazva a 150-330 °C hőmérséklet tartományban növekedő mennyiségű  $H_2$  és  $CH_3CHO$  a dehidrogénezési reakció utat mutatja (5.19/b. ábra). A Ni/CNT katalizátor esetében tapasztalt  $CH_3CHO$  bomlási folyamata csak magasabb hőmérsékleten indul meg a víz-gáz reakcióval párhuzamosan.

A Pt/CNT katalizátort – a hőmérséklet emelésével - folyamatosan növekedő H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és CO koncentráció jellemzi (5.19/c. ábra). A többi termék kitartóan alacsony koncentrációja és a CH<sub>4</sub> eltérően magas koncentrációja arra enged következtetni, hogy a domináns reakció – az etanol bomlása (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → CO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) (elképzelhető az etanol dehidrogénezése, illetve az CH<sub>3</sub>CHO → CO + CH<sub>4</sub> folyamat is) mellett - a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 2 H<sub>2</sub> → 2CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, illetve egyéb CH<sub>4</sub> termelő folyamatok<sup>243,240</sup>.

Annak ellenére, hogy az irodalom a Rh kiemelkedő aktivitásáról számol be az EGR reakciók tekintetében<sup>241</sup>, a Rh/CNT minta esetében – a fentebb említett nanoklaszterek képződésének köszönhetően – csak 300 °C felett tapasztaltunk kismértékű, CO<sub>2</sub> szegény termékképződést (5.19/d. ábra).

A viszonyításként használt katalizátor (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) esetében kisebb CH<sub>3</sub>CHO koncentrációt tapasztaltunk a Ni/CNT és Co/CNT mintákhoz képest (5.19/e. ábra). Ebben az esetben 220 °C feletti hőmérsékleten a CO koncentráció csökkenésével párhuzamosan a CO<sub>2</sub> mennyiségének növekedése tapasztalható, mely a vízgáz-reakció jelenlétére utal. Ez a folyamat a Ni/CNT katalizátor esetében csak magasabb hőmérsékleten (380 °C) jelentkezett (5.19/a. ábra). Ezzel párhuzamosan a CH<sub>4</sub> mennyisége növekedni kezdett, illetve a H<sub>2</sub> mennyiségének növekedése lelassult a 220 °C – 290 °C tartományban, amely jelenség egyik oka a következő két reakciónak köszönhető: CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O; CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Magasabb hőmérsékleteken a CH<sub>4</sub> képződése lelassul, illetve a H<sub>2</sub> mennyisége növekszik.

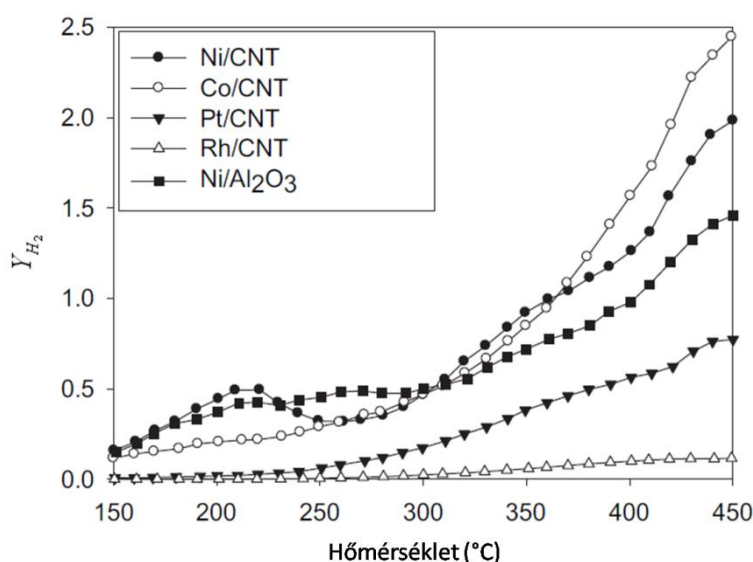
A C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O → 2CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub> folyamatból adódó ideális, 6-os H<sub>2</sub> kitermelési értéktől az összes katalizátor alkalmazásával végzett reakcióban fejlődő H<sub>2</sub> mennyisége elmarad (5.20. ábra). Ennek oka az alkalmazott alacsony hőmérsékletnek köszönhető nem tökéletes etanol konverzió, illetve a H<sub>2</sub> fogyasztó mellékreakciók aktivitása<sup>240</sup>.

A fejlődő H<sub>2</sub> gáz termelésének sebessége 250 °C felett gyorsul fel. A 400 °C hőmérsékleten vizsgált reakciók során - a H<sub>2</sub> kitermelés tekintetében - a következő aktivitási sorrendet állíthatjuk fel: Co/CNT > Ni/CNT > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/CNT >> Rh/CNT. A vizsgált legmagasabb hőmérsékleten (450 °C), a Co/CNT minta alkalmazásával 2,5-ös, a Ni/CNT katalizátorral 2,0-es H<sub>2</sub> kitermelést értünk el, melyek meghaladják a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében tapasztalt 1,4-es értéket.

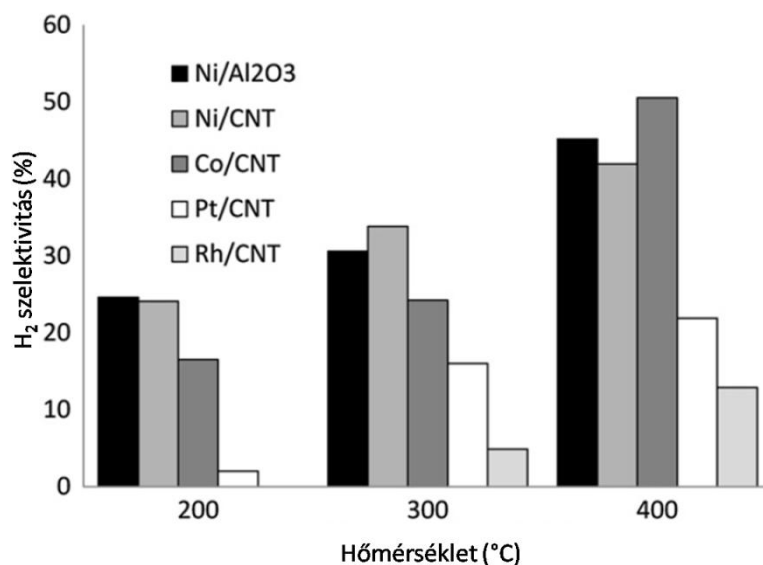
A Pt/CNT katalizátorral végzett kísérletekben 0,7-es értéket sikerült elérnünk 450 °C-on, míg a Rh/CNT esetében – a fentebb már említett okok miatt – gyér H<sub>2</sub> kitermelésről számolhatunk be a vizsgált hőmérséklet tartomány egészére kiterjedően.

A különböző CNT alapú és a viszonyítási katalizátorok esetében kíváncsiak voltunk a különböző hőmérsékleteken (200 °C, 300 °C, 400 °C) alakuló  $H_2$  szelektivitásra, mely értéket a fentebb említett képlet alapján határoztunk meg (5.21. ábra). A hőmérséklet emelkedésével minden katalizátor esetében növekedő szelektivitást tapasztaltunk. A Ni/CNT és Ni/ $Al_2O_3$  minták esetében hasonló értékeket kaptunk a vizsgált hőmérsékleteken és elmondható, hogy e katalizátorok alkalmazása eredményezte a legnagyobb  $H_2$  szelektivitást 200 °C és 300 °C-on. A két Ni alapú katalizátort meghaladva a Co/CNT katalizátor bizonyult a leghatásosabbnak 400 °C-on.

A Pt/CNT minta esetében a legmagasabb elért  $H_2$  szelektivitás 20 %-nak bizonyult. A Ni és Co alapú katalizátoroktól való elmaradás a fentebb említett  $CH_4$  termelő folyamatoknak köszönhető. A Rh tartalmú minta esetében az alacsony aktivitás mellett, csak 13%-os  $H_2$  szelektivitást sikerült elérni 400 °C-on.



**5.20. ábra**  $H_2$  kitermelés a hőmérséklet függvényében a különböző katalizátorok alkalmazása esetén



**5.21. ábra**  $H_2$  szelektivitás 200 °C, 300 °C és 400 °C reakció hőmérsékleten

A különböző CNT alapú katalizátorok etanol gőzreformálási reakcióban való tesztelése során kiderült, hogy a Ni/CNT és Co/CNT katalizátorok versenyképesek a kereskedelmi forgalomban kapható társukhoz (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) képest, sőt, egyes paraméterek ( $H_2$  kitermelés,  $H_2$  szelektivitás) tekintetében jobban is működtek. A Ni/CNT katalizátor segítségével már 400 °C-on teljes etanol konverziót értünk el. A Co/CNT katalizátorral – alacsony CO és CH<sub>4</sub> koncentráció mellett – 2,5-ös  $H_2$  kitermelést sikerült elérni 450 °C-on.

Az irodalmak alapján várt Pt és Rh tartalmú katalizátorok aktivitása az alkalmazott vizsgálati körülmények mellett elmaradt. A Co és Ni tartalmú CNT alapú katalizátorok – további optimalizálási folyamatok mellett – alkalmasak lehetnek alacsony hőmérsékletű etanol reformáláson alapuló  $H_2$  termelésre.

### 5.5. 3D szabályozott CNT „állványok” alkalmazása katalizátor hordozóként

Az irodalomban közölt eredmények és a fentebb említett kísérletek bizonyították a CNT, mint katalizátor-hordozó alkalmasságát és lehetséges hasznosságát katalitikus folyamatokban. Több publikáció számol be arról, hogy bizonyos reakció paraméterek mellett rendezett CNT struktúrák növeszthetők<sup>245,246</sup>, amelyek egyes alkalmazásokban kiemelkedő eredményeket hoztak<sup>247,248,249</sup>. A következőkben taglalt kutatásaink során szabályozottan növesztett CNT struktúrák katalizátor-hordozóként történő alkalmazását tűztük ki célul. Különböző Si/SiO<sub>2</sub> templátokra növesztett rendezett CNT struktúrák részecske szűrő tulajdonságait, illetve Pd nanorészecskékkel dekorált verziójának propilén hidrogénezési reakciókban történő viselkedését vizsgáltuk.

### **5.5.1. A rendezett CNT struktúra készítése és Pd nanorészecskékkel történő dekorációja**

A rendezett CNT struktúra alapjául 500  $\mu\text{m}$  vastagságú Si lapkákat alkalmaztunk. A lapkákból 8,5 mm átmérőjű korongokat vágunk ki Nd:YVO<sub>4</sub> lézerrel, majd a lézer segítségével hexagonális elrendezésű, 500  $\mu\text{m}$  átmérőjű lyukakat „lőttünk” hexagonális elrendezésben, ahol a lyukak közepeinek távolsága 1 mm volt. A mikrostrukturáláshoz használt lézer 20 ns-os pulzus időtartammal, 15  $\mu\text{m}$ -es fokális nyaláb átmérővel, 20 kHz-es sebességgel, 3,2 W-os teljesítménnyel és 50  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pásztázó sebességgel rendelkezett.

A lézerrel kezelt Si korongokat 1 M KOH oldatban ultrahangos kezelés alá vetettük, majd 12 órára 1000 °C-on hőkezeltük őket a CNT növesztéshez szükséges, felszíni, vékony, diffúziós SiO<sub>2</sub> réteg kialakításának érdekében.

Az így elkészített templátokat kvarc reaktorba helyeztük. A reaktort többször átöblítettük Ar gázzal, ahol az öblítési folyamatok között 0,5 Torr vákuumot alkalmaztunk. Az öblögetés után az Ar áramlási sebességét 40  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ -re állítottuk be és a reaktort 770-785 °C-ra fűtöttük fel. A hőmérséklet stabilizálódása után 2 ml prekursor oldatot (20  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ferrocén xilolos oldata) egy előpárológató kamrába (185 °C) fecskendeztünk, majd kis idő múlva a reaktortérbe vezettük az Ar áram segítségével.

Az előkészítési lépést követően a prekursor oldatot 0,1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  betáplálási sebességgel juttattuk a SiO<sub>2</sub>/Si lapkára különböző reakció időket alkalmazva (0- 40 min).

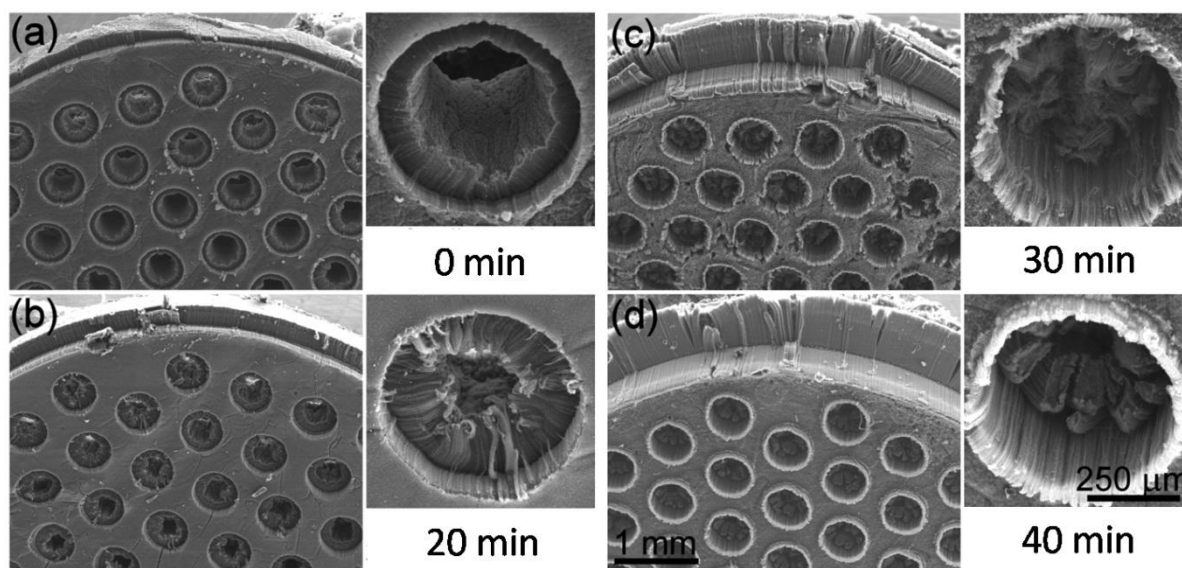
Az így készült CNT struktúrákra speciális impregnálási módszerrel vittük fel a Pd prekursor a katalitikus tesztek elvégzése előtt. Egy tipikus elkészítési módszer során, Pd(OAc)<sub>2</sub>-ot oldottunk fel toluolban 9,8  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  koncentrációban, majd ebből az oldatból cseppenként adagoltunk a CNT struktúrák felszínére, mely cseppek az erős közeg-CNT kölcsönhatásoknak köszönhetően tökéletesen átnedvesítették a CNT struktúrát. Az egyes cseppek alkalmazása között megvártuk a minta száradását. A csepegtetést addig folytattuk, míg 30-35 tömeg%-nyi Pd tartalmat értünk el.

Az így készült Pd/CNT mintákat két féle előkezelésnek vetettük alá. Az egyik módszernél a mintát 500 °C-ra fűtöttük fel 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  fűtési sebességgel 5 %-os H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gáz elegy folyamatos áramoltatásával, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk őket 5 percig és végül visszahűtöttük a reaktorteret szobahőmérsékletre. Ezen minták a „redukált” nevet kapták.

A másik módszer esetében a mintákat először 105 °C-on szárítottuk egy éjszakán át, majd 185 °C-on 1 órát, illetve 380 °C-on 1 órán keresztül hőkezeltük a mintákat levegő atmoszférában. A kalcinálási lépést követően az előző módszernél említett redukálási folyamatot hajtottuk végre. Ezen minták a „kalcinált-redukált” nevet kapták.

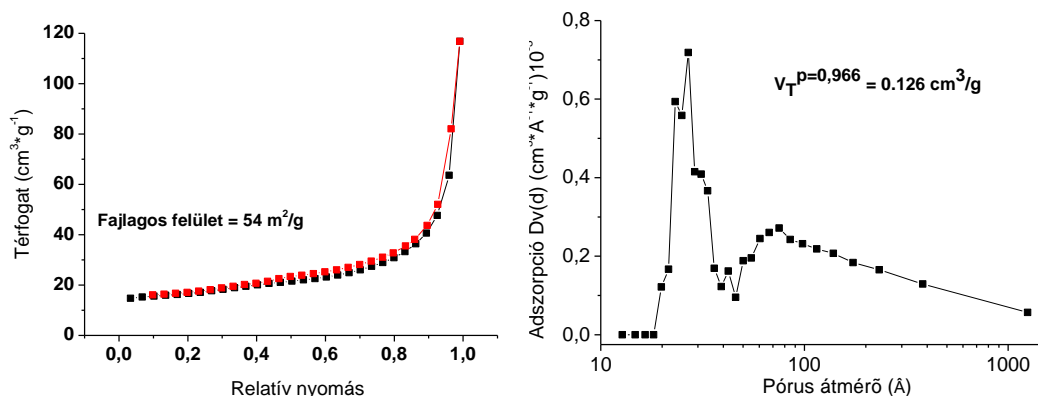
### 5.5.2. A rendezett CNT struktúrák jellemzése

A SiO<sub>2</sub>/Si korongok mindkét oldalán, a korong felszínére, illetve a lézerrel vágott lyukak belső falára merőlegesen rendezett CNT „erdők” nőttek (5.22. ábra). 30 perces CNT növesztési idő után a lyukak teljes eltömődése tapasztalható. A 40 perces szintézist követően a lyukak sugár irányú eltömődését követően a CNT erdők a lyukak tengelyével párhuzamosan rendezetten folytatták a növekedést.



**5.22. ábra** A SiO<sub>2</sub>/Si korongokra növesztett CNT „erdők” SEM felvételei (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 30 min és (d) 40 min szintézis idő után

A rendezett CNT blokkokat tartalmazó korongok készítési módszerével hasonló körülmények között (785 °C, 40 min szintézis idő) növesztett CNT „erdők” adszorpciós tulajdonságainak felderítésének érdekében N<sub>2</sub> szorpciós vizsgálatokat végeztünk. A rendezett CNT struktúrák N<sub>2</sub> adszorpciós vizsgálata II. típusú izoterma alakot mutat, jelentős emelkedéssel a magasabb relatív nyomások közelében (5.23. ábra). Ez jó egyezést mutat más, CNT alapú rendszereken történő mérésekkel<sup>250,251,252</sup>. A 0,05-0,8 relatív nyomás tartományban tapasztalható fokozatos adszorptívum növekedés a különböző mezo- és makropórusos anyagokon végzett kísérletekkel korrelál. A 0,8-1 relatív nyomástartományban rohamosan növekedő N<sub>2</sub> mennyiség a nagyobb pórusokban történő, többréteges adszorpcióra utal.



**5.23. ábra** CNT „erdők” BET izotermája és BJH pórus méret eloszlás görbéje

A fajlagos felület értéket Brunauer-Emmett-Teller (BET) által leírt többréteges adszorpciós modell<sup>253</sup> alapján a 0,05-0,3 relatív nyomás tartományra számoltuk. A rendezett CNT struktúrákra kapott  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  fajlagos felület érték jó egyezést mutat az irodalomból származó értékekkel<sup>252</sup>. Az összes pórustérfogat értéket a 0,966 relatív nyomáshoz tartozó értékből számoltuk. A kapott összpórozitás ( $0,126 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) felülmúlja az irodalmi értékeket, mely a különböző szintézis módszerből adódhat.

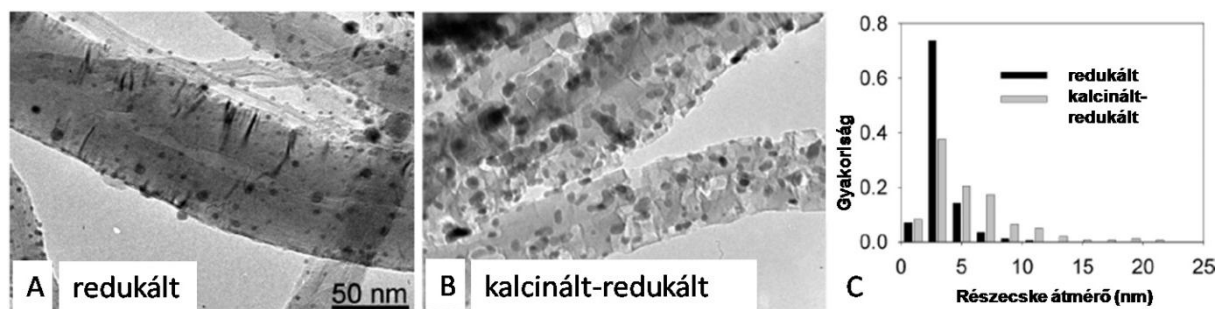
Az izotermából számított BJH pórusméret-eloszlást az 5.23. ábra mutatja. Az izotermából számított BJH pórusméret-eloszlás bimodális jelleget mutat, ahol a 8 nm, illetve annál nagyobb átmérővel rendelkező pórusok a rendezett struktúrából adódnak, és a kisebb, ~3 nm-es pórusok az egymás mellett álló CNT-ek külső felszíne által kialakított V alakú csatornáknak tudható be.

### 5.5.3. Palládiummal dekorált rendezett CNT struktúrák jellemzése

A  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  templátra növesztett CNT „szőnyegek” felvitt Pd részecskék eloszlásának, méretének, morfológiájának meghatározása érdekében mind a „kalcinált-redukált”, mind pedig a „redukált” mintákból csipesz segítségével CNT „rostokat” húztunk ki, melyeket szendvics típusú Cu rostélyban helyeztünk el a TEM vizsgálatok érdekében.

A „redukált” minta esetében a katalizátor részecskék homogénen oszlanak el a CNT hordozó felszínén (5.24/A. ábra), az átlagos részecske átmérő ( $3,4 \pm 1,5 \text{ nm}$ ) jó egyezést mutat az 5.3.2. fejezetben taglalt Pd/MWCNT nanokompozitokra kapott értékekkel. Ebben az esetben a kisebb részecskékből álló nanoklaszterek jelenlétét nem tapasztaltuk, mely fakadhat a katalizátorhordozóként alkalmazott CNT-ek előállítási paramétereinek, így azok morfológiára vonatkozó különbségéből.

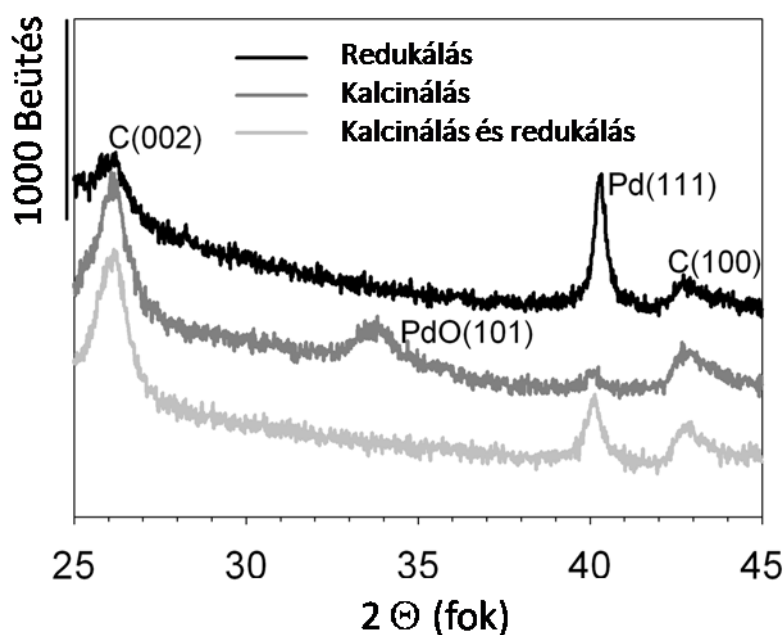
Az oxidatív hőkezelésnek is kitett minták esetében mért nagyobb részecske átmérő ( $5,4 \pm 3,4$  nm) feltehetően a hosszabb idejű, magas hőmérsékletnek köszönhető felületi diffúzió következménye. Emellett érdemes megjegyezni, hogy az oxidatív hőkezelés hatására roncsolódott falú CNT-ek keletkeztek. A falba „fúródott” katalizátor szemcsék katalitikus szén oxidációs folyamatokra engednek következtetni.



**5.24. ábra** A 20 min növesztési idővel készült CNT hordozott Pd nanorészecskékről készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek redukálást (A), oxidálást és redukálást (B) követően, illetve a részecskékről készített méreteloszlás görbék (C)

Az XRD vizsgálatok jól mutatják (5.25. ábra), hogy mind a 380 °C-on történő oxidatív, mind az 500 °C-on történő redukatív hőkezelés a katalizátor prekursor elbomlását idézték elő. A redukatív lépést követően a  $d = 2,156$  nm reflexió a lapon centrált köbös palládium (111) Miller-indexű lapjára vonatkozik. Az oxidatív lépését követően, a  $d = 2,611$  nm reflexió a tetragonális palládium(II)-oxid (101) Miller-indexű lapjára vonatkozik, mely jelenség jó egyezést mutat az 5.3.3. fejezetben tárgyalt Pd/CNT kompozitokkal. Az oxidatív lépést követő redukció hatására az elemi Pd az uralkodó forma.

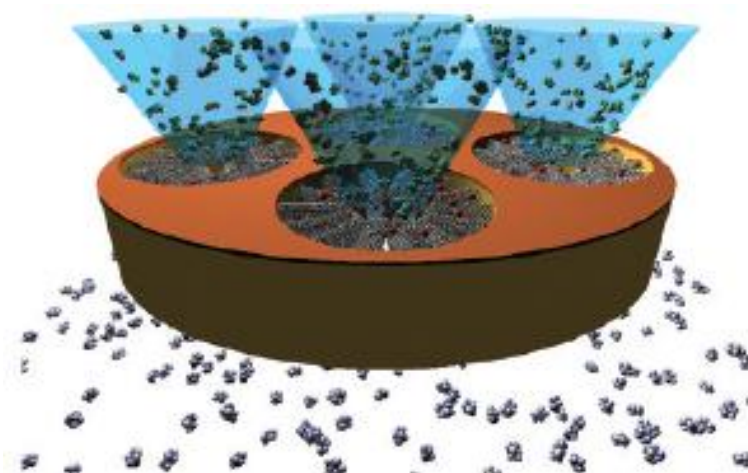




**5.25. ábra** A redukált, a kalcinált és a kalcinált-redukált Pd/CNT kompozitokról készült XRD mintázatok

A palládiummal dekorált CNT/SiO<sub>2</sub>/Si struktúrákat egy 9 mm belső átmérőjű kvarccsőbe szorítottuk, majd csőkemencébe helyeztük. A katalizátorra vezetett atmoszférikus nyomású gáz (1,5 Torr propén, 38 Torr H<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>) katalizátor ágyon történő áthaladását az 5.26. ábra szemlélteti. A betáplálási sebesség 1 L·min<sup>-1</sup> volt a tesztek során. A kilépő gáz propén és propán tartalmát FT-IR (Gaset) alapú gáz analizátorral végeztük.

Az első kísérletben a csőkemence hőmérsékletét 25 °C-ról 160 °C-ra emeltük 10 °C·min<sup>-1</sup> felfűtési sebesség mellett. A második kísérletben 156,1 ± 2,4 °C, állandó hőmérséklet mellett vizsgáltuk a propén konverziójának értékét az idő függvényében, ezzel figyelve a katalizátorunk aktivitásának stabilitását.



**5.26. ábra** Sematikus ábra a Pd/CNT/SiO<sub>2</sub>/Si korongokon keresztül történő gázáramlásról

A palládiummal dekorált CNT korongok katalitikus aktivitásának hőmérséklettől való függését az 5.27. ábra mutatja. Ebben az esetben a konverzió értékek helyett a TOR értékeket (egy db Pd aktív helyen történő, egységnyi idő alatt átalakult propén molekulák száma) ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében. A TOR értékek, illetve az ahhoz felhasznált diszperzitás értékek (a Pd katalizátor részecskék felületén lévő atomok száma az összes részecskét felépítő atomok számához viszonyítva) számolásához azzal a feltételezéssel éltünk, hogy minden felületi Pd atom a katalitikus reakció szempontjából aktív helynek tekinthető.

A kalcinált-redukált, illetve redukált mintákról készült TEM felvételek (5.24. ábra) alapján számított átlagos Pd nanorészecske átmérő segítségével számítottuk a nanorészecskék felszínét, illetve térfogatát gömbi alakot feltételezve. Ezek után a lapon centrált köbös Pd-ra (5.25. ábra) ismert cella paraméter ( $a = 0,386$  nm) segítségével számítottuk az egyes részecskéket felépítő, illetve felszínén elhelyezkedő atomok számát. A kalcinált-redukált és redukált minták diszperzitására rendre 0,11 és 0,24 értéket kaptunk.

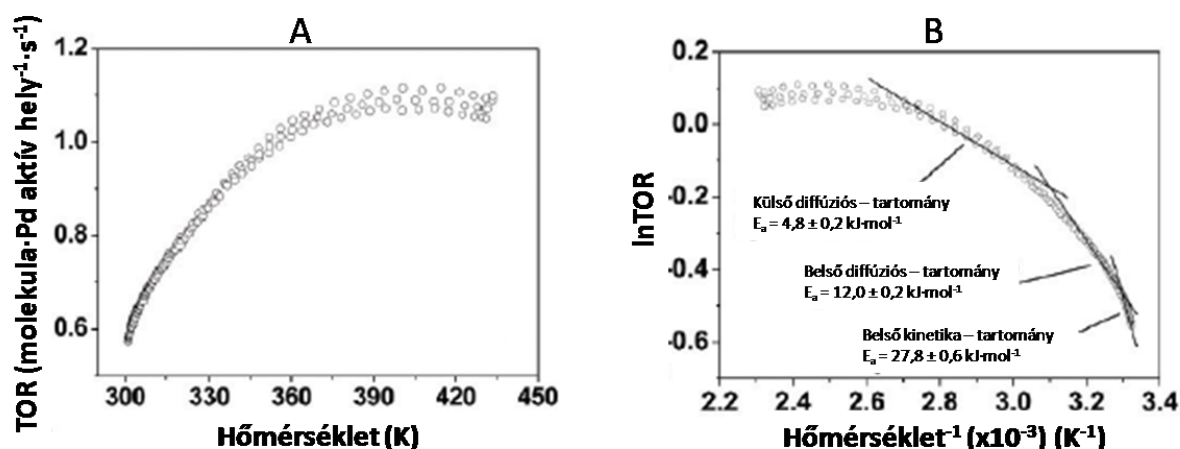
A TOR értékek számítását a következő képlet alapján végeztük:

$$TOR = \frac{w_{C_2H_6} \cdot p_{C_2H_6} \cdot X}{R \cdot T_{C_2H_6}} \cdot \left( \frac{m_{Pd} \cdot d}{M_{Pd}} \right)^{-1}$$

ahol „ $w_{C_2H_6}$ ” a propén áramlási sebessége, „ $p_{C_2H_6}$ ” a propén nyomása, „ $X$ ” a propén-propán átalakulás konverzió értéke, „ $R$ ” az egyetemes gázállandó, „ $T_{C_2H_6}$ ” a gáz hőmérséklete, „ $m_{Pd}$ ” a korongokon található Pd tömege, „ $M_{Pd}$ ” a Pd moláris tömege és „ $d$ ” a diszperzitás.

A katalitikus aktivitás hőmérséklettől való függésére irányuló három, egymást követő mérés (felfűtést követő lehűtés; az egyes mérések közötti katalizátor újraaktiválást kihagyva) közel azonos, és relatíve magas TOR értékeket mutatott (5.27/A. ábra), mely a katalizátor

stabilitására enged következtetni. A legmagasabb aktivitást ( $\text{TOR} = 1,1 \text{ molekula} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pd aktív hely}^{-1}$ ) 120 °C hőmérsékleten kaptuk.



**5.27. ábra** TOR értékek a hőmérséklet függvényében (A), ill. hozzátartozó Arrhenius-típusú görbék (B) a 20 min CNT növesztési idő mellett készült „redukált” katalizátorokon végzett propén hidrogénezési reakciókban

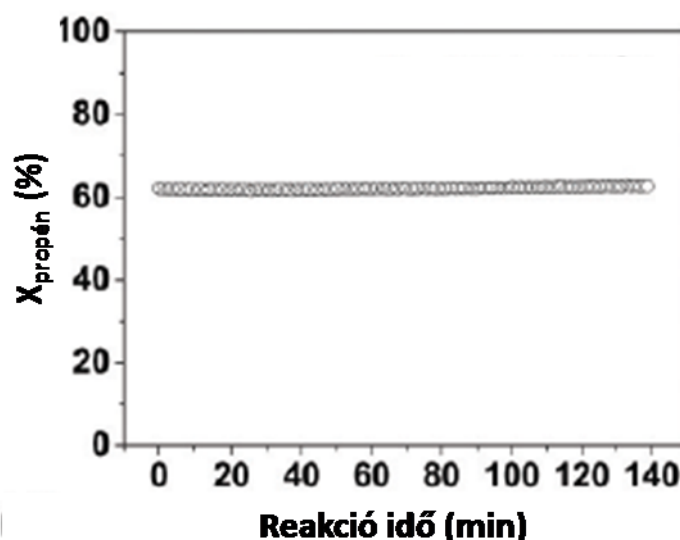
A 20, 30, 40 perces CNT erdő növesztési idővel készült Pd tartalmú korongok („redukált”) esetében a  $\text{TOR} = 1,1 \text{ molekula} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pd aktív hely}^{-1}$  értékeket kaptuk. A 0 perces növesztési idő mellett tapasztalt  $\text{TOR} = 0,7 \text{ molekula} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pd aktív hely}^{-1}$  értékek a korongokba kialakított lyukak nagyobb gáz permeabilitásának következménye. A kalcinált-redukált és redukált minták között csekély aktivitásbeli különbségeket tapasztaltunk. A redukált minta esetében kapott magasabb aktivitás a nagyobb katalizátor diszperzitásnak tudható be.

A 20 min CNT növesztési idővel készült, Pd tartalmú katalizátorokra mért TOR értékekből átalakított Arrhenius-típusú görbék három, különböző kinetikával rendelkező katalitikus tartományra engednek következtetni (5.27/B. ábra).

Alacsony hőmérsékleteken (27-31 °C), a „belső kinetika tartományban” az alacsony reakció sebesség miatt a diffúziós folyamatok elhanyagolhatóak, így a reakcióra jellemző kinetika a domináns. Az erre a tartományra jellemző,  $27,8 \pm 0,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  látszólagos aktiválási energia érték valamelyest alacsonyabb a különböző oxid vegyületeken ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) hordozott Pt katalizátorok hasonló reakciókban mutatott  $35,1 - 58,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  értékeinél<sup>254,255,256</sup>, és magasabb nanopórusos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós Pt katalizátorokra mért  $23,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  értéknél<sup>257</sup>.

A hőmérséklet emelkedésével, a „belső diffúziós tartományban” (31-41 °C) a gázok pórusokba történő diffúziója a megnövekedett konverzió miatt már nem elhanyagolható, mely jelenség bizonyítéka, hogy az erre a tartományra számított  $12,0 \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aktiválási energia érték megközelítőleg a tiszta kinetikus tartományra számított érték fele<sup>7</sup>.

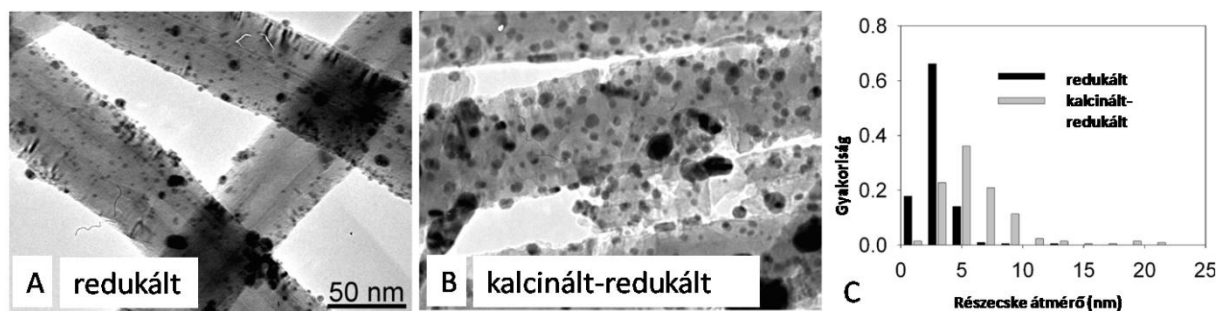
Magasabb hőmérsékleteken („külső diffúziós tartomány”) a sebesség meghatározó lépés a gázok katalizátor felszínre történő diffúziója. Ebben az esetben mért  $4,8 \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  érték a gázok pórusokba történő diffúziójára enged következtetni<sup>7</sup>. A kinetikától való eltérés 105 °C felett a különböző folyamatok kinetikájának, új folyamatok előtérbe kerülését jelentheti.



**5.28. ábra** Kitartásos teszt – Propén konverziójának monitorozása állandó hőmérsékleten az idő függvényében

A katalitikus aktivitás hőmérséklettől való függésére irányuló kísérleteket követően a 20 min CNT növesztési idő mellett készült „redukált” katalizátorokon mért 3 órás kitartásos teszt során nem tapasztaltunk jelentős dezaktiválódást (5.28 ábra).

A fentebb említett reakciókat követően, a kimerült katalizátorokról (20 min CNT növesztési idő; „redukált” és „kalcinált-redukált”) TEM felvételeket (5.29/A.-B. ábra) és részecskeméret-eloszlás görbéket (28/C. ábra) készítettünk. A katalitikus tesztelést követően a Pd nanorészecskék megtartották méretüket (6. táblázat), alakjukat és morfológiájukat; a nagyobb mértékű szinterelődés nem jellemző, mely hosszú életű, stabil katalizátor jelenlétére utal.



**5.29. ábra** A 20 min növesztési idővel készült CNT hordozott Pd nanorészecskékről készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek redukálást (A), oxidálást és redukálást (B) követően, illetve a részecskékről készített méreteloszlás görbék (C)

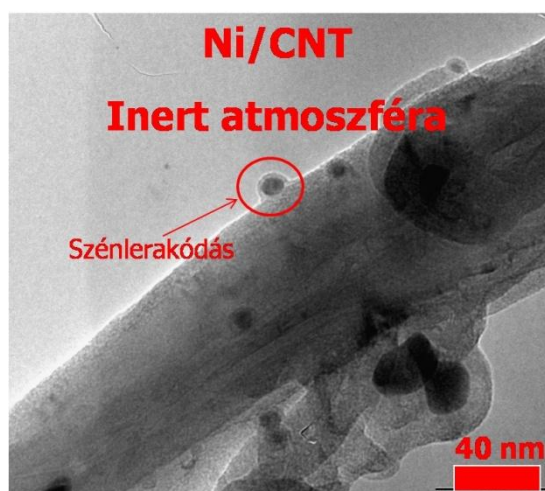
**6. táblázat** Átlagos Pd nanorészecske átmérők a kiindulást és a katalitikus teszteket követően

	Teszt előtti méret (nm)	Teszt utáni méret (nm)
Redukált	$3,4 \pm 1,5$	$3,0 \pm 1,3$
Kalcinált-redukált	$5,4 \pm 3,6$	$6,1 \pm 3,4$

A fentebb említett módszerrel stabil, CNT „állványokon” alapuló katalizátorokat készítettünk, ahol a katalízisben használt por, illetve pellet formánál jobban kezelhető, stabil struktúrákat alkalmaztunk katalitikus folyamatokban. Ezen struktúrák gáz permeabilitása a CNT növesztési idejével tetszőlegesen hangolható. A rendezett struktúrának köszönhetően, a hosszabb idejű katalitikus tesztek során is magas konverzió értékeket és kitartó stabilitást tapasztaltunk.

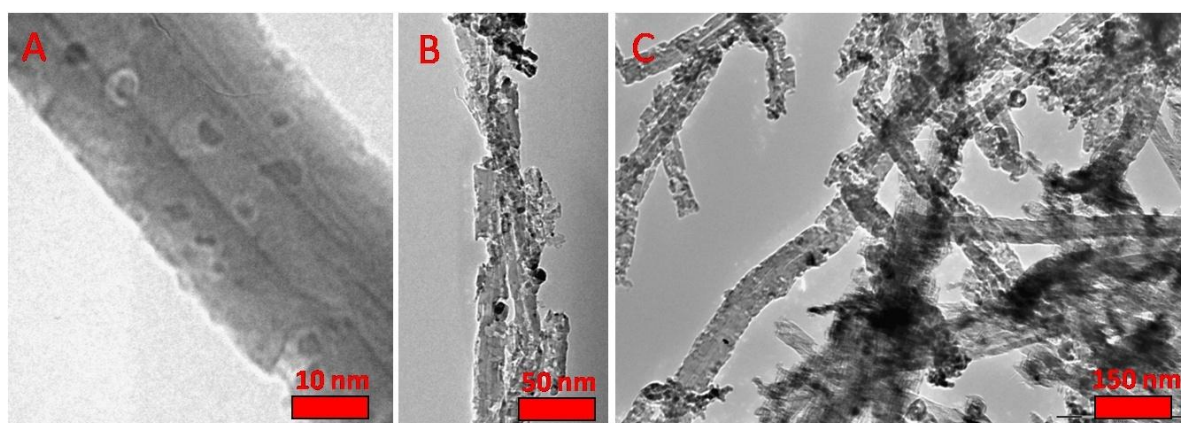
## 5.6. A katalizátor szemcsék és a CNT hordozó közötti kölcsönhatások vizsgálata

A CNT alapú katalizátorok készítését nedves közegű impregnációs módszerrel végeztük a vizsgálataink során. A CNT jó nedvesedése érdekében apoláros impregnáló közeget és ebben oldódó szerves fémsókat alkalmaztunk. Több esetben tapasztaltuk, hogy a katalizátor prekursor  $H_2$  atmoszférában történő elbontása a katalizátor szemcséken visszamaradt szénlerakódást eredményezett (5.30. ábra). Emiatt sok esetben oxidatív közegű hőbontást végeztünk a katalízis előtti redukzív hőkezelést megelőzően.



**5.30. ábra**  $H_2$  atmoszférában hőkezelt  $Ni(acac)_2/CNT$  katalizátor TEM felvétele

Az 5.4 fejezetben arról számoltunk be, hogy a CNT alapú katalizátor előállítás oxidatív atmoszférában történő hőkezelése kiugróan magas Co koncentrációt eredményezett. Az előző fejezetben láthattuk, hogy a Pd/CNT katalizátorok esetében a levegőben történő hőkezelés hatására roncsolódott falú CNT-ek keletkeztek, ahol falba „fürödött” katalizátor szemcséket mutattak a TEM felvételek. Számos katalizátorkészítésnél tapasztaltunk hasonló CNT roncsolódási jelenségeket (5.31. ábra). A katalizátor és CNT közötti kölcsönhatások felderítésének érdekében a következőkben a Ni/CNT kompozitok részletes vizsgálatát végeztük el.



**5.31. ábra** Az oxidatív hőkezelést követő CNT roncsolódások  $NiO/CNT$  (A: 3 h és B: 15 h hőkezelést követően) és  $PdO/CNT$  (C: 3 h hőkezelést követően) katalizátorok esetében

### 5.6.1. Ni/CNT kompozitok előállítása

Az oxidatív kezelés hatásának vizsgálatához felhasznált CNT-et ferrocén/xilol prekursorból, CCVD technikával készítettük<sup>259</sup>. A szintetizált nanocsöveket 70%-os HNO<sub>3</sub> oldatban forraltuk 14 órán keresztül felületi funkciós csoportok létrehozásának érdekében, ezzel erősítve a hordozó/prekursor közötti kölcsönhatást. A módosított CNT-et 10 mg/ml koncentrációjú, Ni(acac)<sub>2</sub> benzolos oldatában 3 órán keresztül ultrahanggal kezeltük. 5 órás kevertetést követően, a szuszpenziót 0,45 µm pórusátmérőjű PTFE membránon keresztül leszűrtük, majd levegőn szárítottuk.

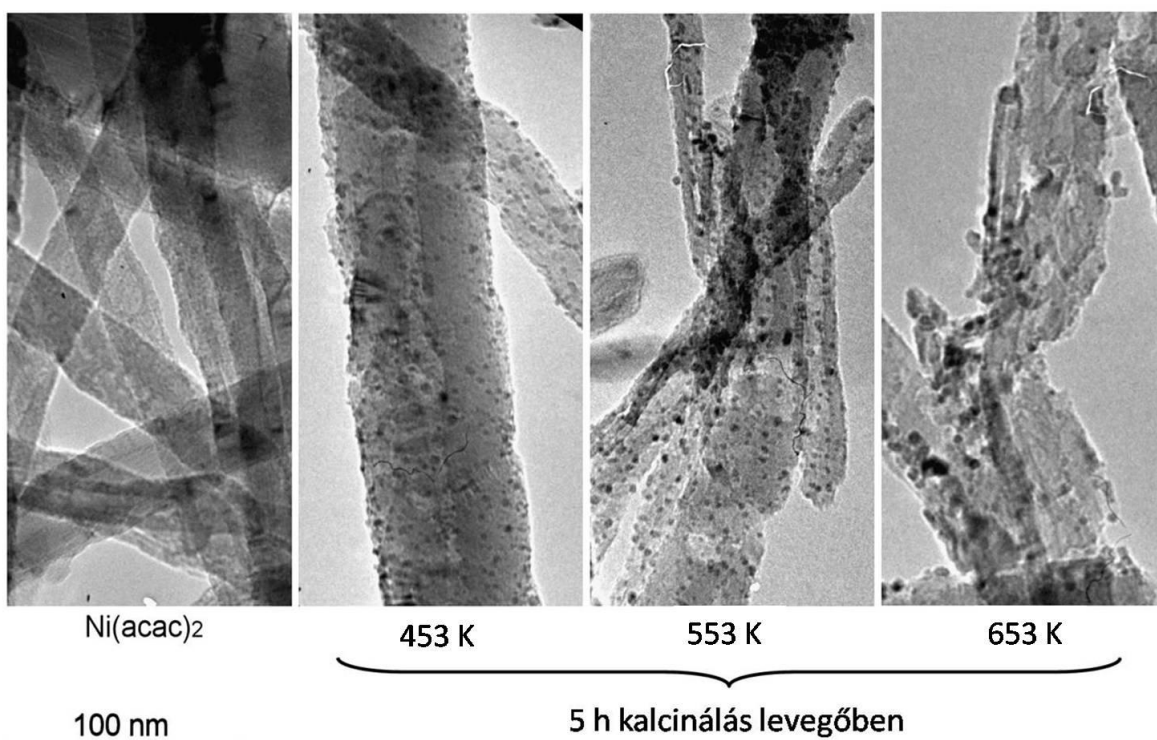
Az impregnálást követően a Ni(acac)<sub>2</sub>/CNT kompozitokat különböző hőmérsékleten (180-380 °C) és különböző időtartamig (1-15 h) kalcináltuk levegő atmoszférában.

Részletesen megvizsgáltuk a Ni nanorészecskékkel módosított szén nanocsövek kialakulását a Ni-acetilacetonnál felvitelétől kezdve a nanorészecskék kialakulásáig *in situ* és *ex situ* mikroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel.

### 5.6.2. Ex-situ TEM vizsgálatok

A 5.32. ábrán a levegőben 5 órán át különböző hőmérsékleteken kalcinált Ni(acac)<sub>2</sub>/szén nanocső kompozit TEM képeit mutatjuk be. Jól látható, hogy a kezelés hőmérsékletének emelésével a szén nanocsövek szerkezete romlik, a grafitos falak egyre jobban károsodnak. Szintén leolvasható a TEM képekről, hogy a kezdeti, ~1-2 nm átmérőjű Ni(acac)<sub>2</sub> nanorészecskék a hőbomlást követően nagyobb, 2-4 nm átmérőjű részecskékké állnak össze felületi diffúzió segítségével. Ezzel párhuzamosan, magasabb hőmérsékleten kompetitívvé váló – a fent említett – a grafitos rétegek roncsolódásáért felelős katalitikus szén oxidációs reakciók is előtérbe kerülnek, melynek köszönhetően a részecskék „beeszik magukat a nanocsőbe”, így körbe vannak véve szénrel, és így nem képesek a további migrációra és az azt követő aggregálódásra sem. 653 K-es hőkezelés után a szén nanocsövek szerkezete annyira károsodik, hogy a szénbe fűródott NiO nanorészecskék találkozásakor nagyobb részecskékké tudnak összeállni.

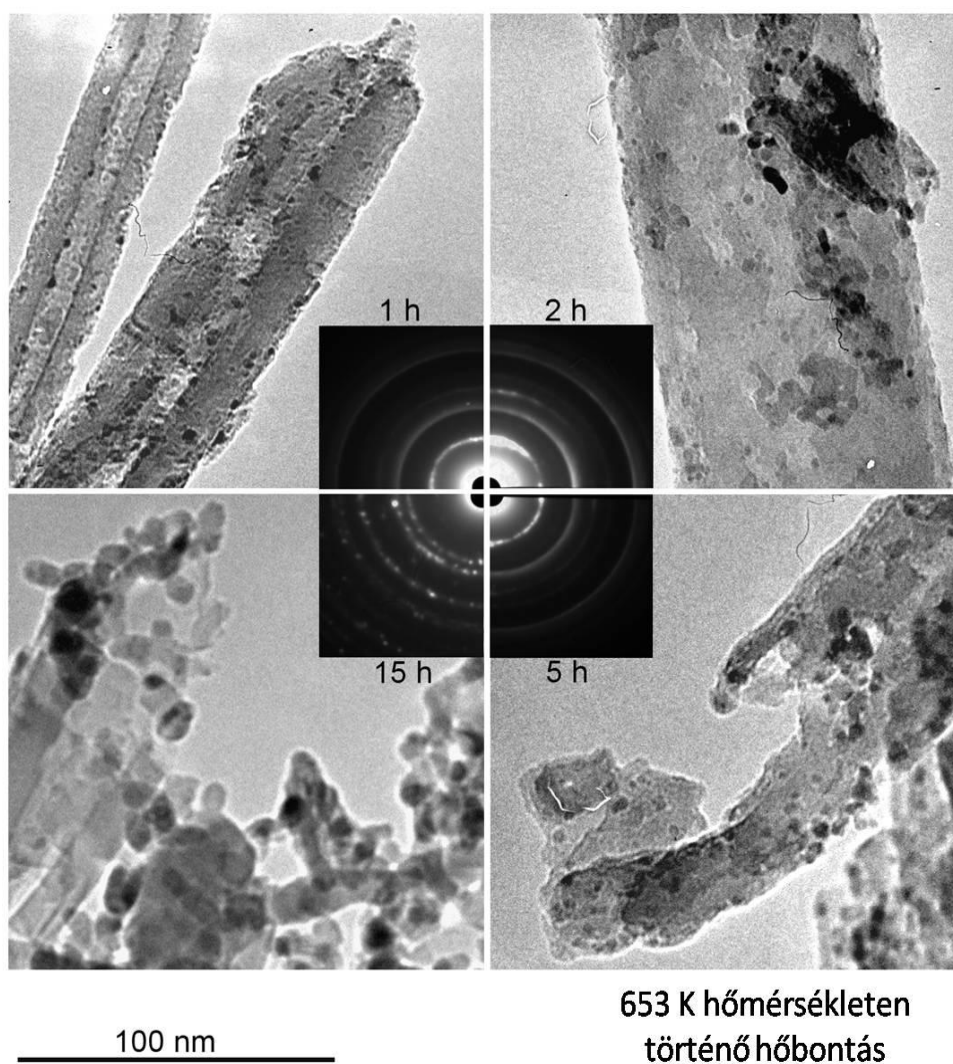




**5.32. ábra** Különböző hőmérsékleten levegőben 5 órán át kalcinált  $\text{Ni(acac)}_2/\text{CNT}$  nanokompozitok TEM képei

Az is látható, hogy a kalcinálás ideje is jelentősen befolyásolja a szén nanocsövek szerkezeti károsodását (5.33. ábra). Az 553 K-en különböző ideig végzett hőkezelés első néhány órájában a részecskék az előbb bemutatott módon „beeszik” magukat a szén nanocső falába, majd 5 órát követően gyakorlatilag teljesen megszűnik a szén nanocső csöves szerkezete, és szabadon álló NiO nanorészecskéket figyelhetünk meg. Ezt bizonyítják a mérések során felvetett ED spektrumok is. A kalcinálás elején még jól láthatóak a szén nanocsőre jellemző (002), (100), és (004) reflexiók, majd a nanocső szerkezetének összeomlása miatt ezek a reflexiók idővel eltűnnek és a NiO nanorészecskék méretének növekedésével megjelennek a lapon centrált köbös (fcc) nikkel(II)-oxidra jellemző (111), (200), (220) és (311) reflexiók.

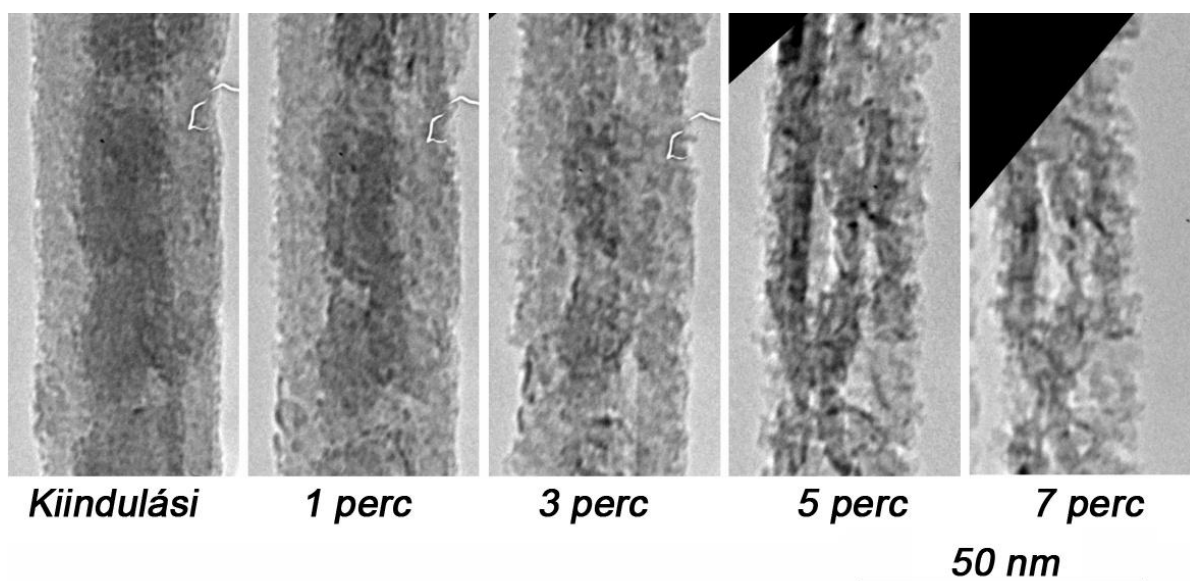




**5.33. ábra** Különböző ideig 653 K hőmérsékleten levegőben kalcinált  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{CNT}$  nanokompozitok TEM képei

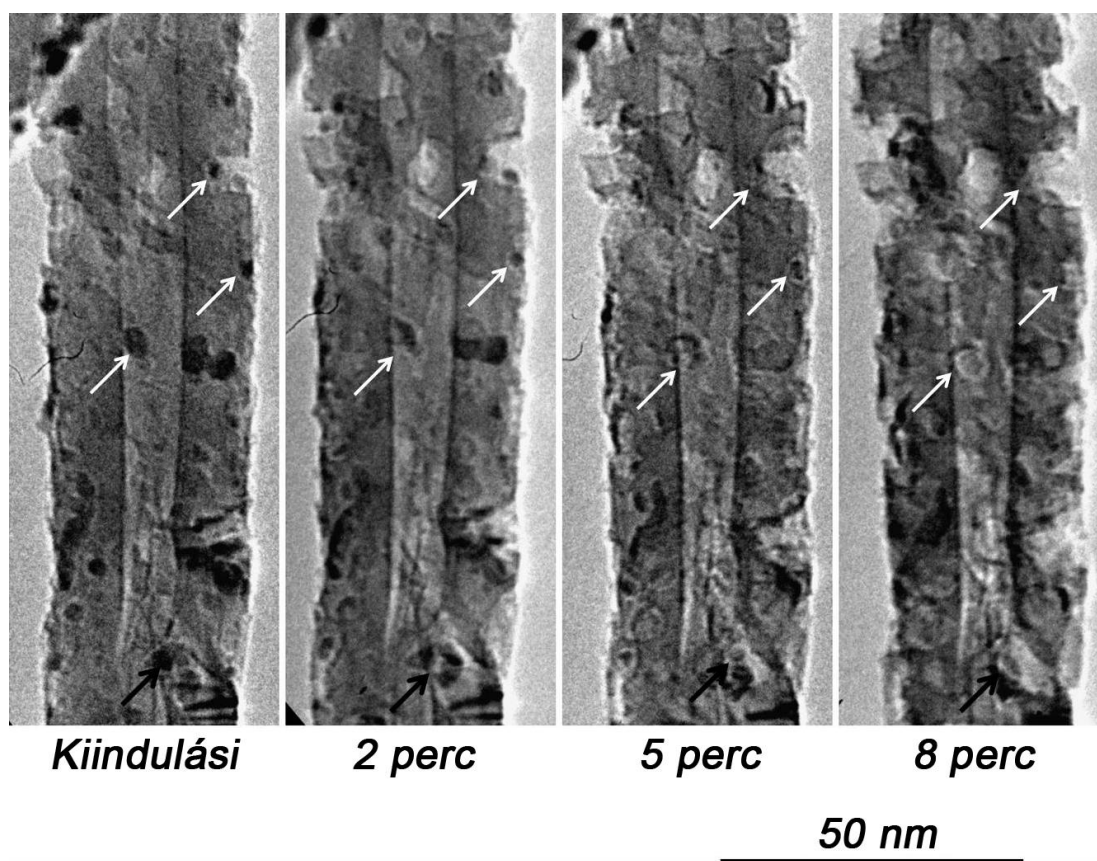
### 5.6.3. *In-situ* TEM vizsgálatok

*In situ* TEM vizsgálatokat is végeztünk, hogy jobban megértsük a NiO nanorészecskék szerkezetromboló hatását. A kísérletben az elektronsugarat egy Ni-acetilacetonáttal borított szén nanocsőre fókuszáltuk, és figyeltük a bekövetkező reakciót (5.34. ábra). A kiindulási  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /szén nanocső szinte az első pillanattól kezdve változik; a Ni-só elbomlik és a képződő 1-2 nm átmérőjű NiO részecskék a nagy energiabehatásnak köszönhetően, a felületi diffúzió jelenségét teljesen háttérbe szorítva azonnal elkezdik oxidálni a nanocső falát. 7 perc után gyakorlatilag megszűnik a nanocsőves szerkezet és egy amorfszerű nanokompozit marad vissza, melynek külső átmérője az eredetinek  $\sim 3/4$  része.



**5.34. ábra** A kiindulási  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{CNT}$  átalakulásának követése TEM képek segítségével

Azt is érdekes megfigyelni, hogy az idő előrehaladtával a NiO által a szén nanocsőbe vájt üreg nem csak mélyül, hanem szélesedik is, ahogyan azt az 5.35. ábra mutatja. Ez úgy magyarázható, hogy a reakció során a mélyebbre hatoló NiO nanorészecske kisebb klasztereket hagy maga után, melyek további katalitikus oxidációval tágítják az üreget. Emellett, az elektron nyaláb energiájából adódóan, illetve a NiO által már szétroncsolt és feloxidált C-C kötéseknek köszönhetően, nem elképzelhetetlen a katalizátor nélküli oxidáció sem. Szintén érdekes megfigyelni, hogy gyakorlatilag minden esetben a nanocső hossz tengelyére merőleges a NiO nanorészecske mozgása (5.35. ábra, fehér nyilak). Ez ellentétben áll azokkal a megfigyelésekkel, hogy ha egy grafitfelület megsérül, akkor utána a további bomlás a megsérült grafit sík teljes eltűnéséhez vezet<sup>260,261,262</sup>, bár a merőleges NiO részecske mozgás mellett az üregek átmérője növekszik az idő előrehaladtával.



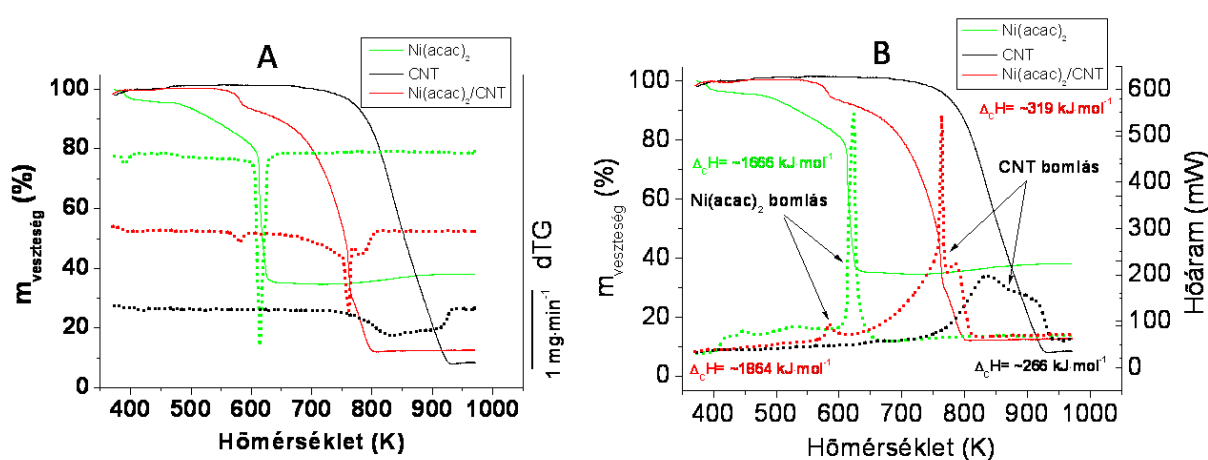
**5.35. ábra** 553 K-en kalcinált  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{CNT}$  átalakulásának követése TEM képek segítségével

#### 5.6.4. Termikus vizsgálatok

Végeztünk termikus analízis vizsgálatokat (10 K/min felfűtési sebesség,  $\text{O}_2$  atmoszféra) is a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , szén nanocső és  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{szén}$  nanocső nanokompozit rendszereken (5.36. ábra). Kimutattuk, hogy a szén nanocsövek és a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  között egy speciális kölcsönhatás jön létre. A szén nanocső első lépésben felgyorsítja a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bomlását; a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  magában 480 K-nél kezdődő lassú bomlást követően, 614 K-en hirtelen elbomlik, a  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{szén}$  nanocső kompozit esetén azonban ez a bomlás már 580 K-en bekövetkezik (5.36/A. ábra). Annak ellenére, hogy a DTA eredményeiből adódó (5.36/B. ábra), a tiszta és szén nanocsövön hordozott  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  hőbontásának entalpiájára kapott értékei közötti különbségnek nem túl jelentősek, a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanométeres tartományba eső méretéből, ill. a szén nanocső és a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  komplex elektronrendszerének kölcsönhatásából adódhat a bomlási hőmérsékletbeli különbség.

A második lépésben az elbomlott  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -ből létrejött NiO nanorészecskék meggyorsítják a szén nanocsövek bomlását; a kiindulási szén nanocsövek oxidációja 680 K-en elindul, azonban a kompozit esetében a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanorészecskék bomlásával egy időben

(580 K) a szén nanocsövek oxidációja is elkezdődik. Ez a képződő NiO nanorészecskék katalitikus hatásainak köszönhető. A DTA vizsgálatokból az derül ki (5.36/B. ábra), hogy a NiO nem csak gyorsítja, hanem tökéletesíti is a szén oxidációját. A szén égési entalpiája a tiszta szén nanocsőre  $-266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -nak, míg a NiO-t tartalmazó kompozitra  $-319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -nak adódott. Tekintve, hogy tiszta grafit  $\text{CO}_2$ -dá és  $\text{CO}$ -dá történő oxidációjával járó entalpia-változás rendre,  $-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  és  $-110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>263</sup>, és csak eme két folyamatot feltételezve tiszta szén nanocső esetében a képződő  $\text{CO}_2$ : $\text{CO}$  arány 1,22, míg ez az érték a NiO jelenlétében 2,83-nak adódott.



**5.36. ábra**  $\text{Ni}(\text{acac})_3$ , szén nanocső és  $\text{Ni}(\text{acac})_3$ /szén nanocső termikus vizsgálata (A: TG-DTG görbék; és B: TG-DTA görbék)

A különböző bomlások, reakciók aktiválási energiáinak meghatározásának érdekében DTA vizsgálatokat végeztünk különböző felfűtési sebességek ( $2\text{-}5\text{-}10\text{-}20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mellett,  $\text{O}_2$  atmoszférában. A mérési eredményekből H. E. Kissinger munkája alapján<sup>264</sup> a következőképpen végeztük számításainkat:

$$\frac{d \left( \ln \frac{\varphi}{T^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = -\frac{E}{R}$$

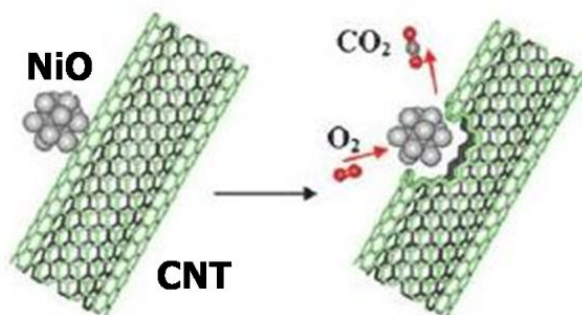
ahol „ $\varphi$ ” a felfűtési sebesség, „ $T$ ” az entalpiaváltozással járó folyamathoz tartozó hőmérsékletérték, „ $E$ ” az aktiválási energia és „ $R$ ” az egyetemes gázállandó.

**7. táblázat** A különböző bomlási folyamatokhoz tartozó aktiválási energiák

Minta	Aktiválási energia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	28,11
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ (kompozitban)	26,35
CNT	149,58
CNT (kompozitban)	76,76

A  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bomlására kapott aktiválási energiák a szabad, illetve a CNT hordozott minták esetében rendre  $28,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , illetve  $26,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  értéket mutatnak (7. táblázat). A kompozitra kapott kisebb energia érték adódhat a CNT felszín és a Ni „d” pályáinak kölcsönhatásából.

A CNT esetében tapasztalt számottevően alacsonyabb aktiválási energia (7. táblázat) a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  prekursor bomlásából visszamaradó NiO nanorészecskék által katalizált szén oxidációnak köszönhető (5.37. ábra).



**5.37. ábra** NiO nanorészecskék által katalizált CNT oxidáció sematikus rajza

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a szén nanocsövek alkalmasak katalizátorhordozóként való felhasználásra, de minden esetben meg kell vizsgálni az inertség kérdését, illetve körültekintően kell eljárni a katalizátor előállítás, hőkezelése, illetve a katalízis paramétereit illetően a szén nanocső hordozó és a fém/fémoxid nanorészecskék közötti kölcsönhatás, illetve kémiai reakciók miatt.

## 6. Összefoglalás

Doktori munkám során különböző, szén nanocső hordozott nulladimenziós fém nanorészecske nanoszerkezeteket állítottunk elő, különböző anyagtudományi módszerekkel jellemeztük azokat és vizsgáltuk heterogén katalitikus folyamatokban történő viselkedésüket. Egyes tulajdonságok tekintetében más szén illetve nem szén alapú hordozós katalizátorokkal hasonlítottuk össze őket és vizsgáltuk a szén nanocső és fém nanorészecskék között kialakuló kölcsönhatásokat.

A doktori disszertációban bemutatott eredményeket röviden az alábbiakban foglalom össze:

Különböző szén alapú (több falú szén nanocső, malomban őrölt többfalú szén nanocső, grafit, aktív szén) hordozós nikkell katalizátorokat készítettünk nedves közegű impregnációs technikával. A mintákon végzett TEM és XRD vizsgálatok alapján meghatároztuk a képződött NiO és Ni részecskék méreteloszlását. Kimutattuk, hogy a kialakult részecskék mérete nagyon erősen függ az alkalmazott hordozó szerkezetétől annak ellenére, hogy kémiai összetételt illetőleg nagyon kevés különbség van közöttük.

Kimutattuk, hogy ciklohexén hidrogénezése során a két nanocsőves mintán elért konverziók a kiindulási 1:9 szénhidrogén:H<sub>2</sub> arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén. Az eredeti és malomban őrölt szén nanocső hordozós katalizátorok közötti katalitikus aktivitás különbségeket a szén nanocsővek felületén található hibahelyek és felületi funkciós csoportok számának eltéréséből fakadó jelenségeknek tulajdonítjuk.

A nikkell/szén rendszerek analógiájára többfalú szén nanocső, funkcionáliszt több falú szén nanocső, aktív szén és grafit hordozós palládium katalizátorokat készítettünk. A TEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a többfalú szén nanocső hordozós minták esetében az egyes, nagyobb (7-8 nm) részecskék kisebb (1-2 nm) átmérőjű nanoklaszterek agglomerizációjaként jelentkeznek. Ez a hatás funkcionáliszt szén nanocső esetében nem jelentkezett, mely a felszíni, oxigén tartalmú funkciós csoportok/nanorészecske kölcsönhatásoknak tulajdonítható. A Ni/C rendszerekkel ellentétben, a palládium nanorészecskék átlagos méretet nem befolyásolja nagymértékben a hordozó fajtája.

Kimutattuk, hogy ciklohexén hidrogénezési reakcióban a két szén nanocső, illetve az aktív szén hordozós katalizátorok mutatkoztak a legaktívabbnak. A szén nanocső hordozott

mintákkal ellentétben az aktív szén hordozós minta esetében gyors konverzió csökkenést tapasztaltunk. A katalitikus tesztek során tapasztalt dezaktiválódás különbségek miatt a Pd/C rendszerekben alkalmazott hordozókat  $\text{NH}_3$  TPD vizsgálatoknak vetettük alá. A funkcionizált szén nanocső, illetve az aktív szén esetében voltak a legmagasabbak. Az aktív szén esetében tapasztalt gyors lemergeződést a relatíve magas Broensted-féle savcentrum számnak tulajdonítjuk. A funkcionizált szén nanocső esetében a magas aktív hely szám ellenére sem tapasztaltuk a lemergeződést, mely jelenséget a stabil, „szellős”, kazal-szerű szerkezetnek köszönhetünk.

Funkcionizált többfalú szén nanocső hordozott nikkelt, kobalt, platina és ródium katalizátorokat készítettünk. Az XRD vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy az oxidatív atmoszférában történő prekursor bontást követően a nikkelt és kobalt esetében az oxid forma, míg a platina és ródium esetében az elemi forma alakult ki. A kobalt/szén nanocső minta esetében a  $\text{Co(III)(acac)}_3$  prekursorból kialakult  $\text{Co(II,III)}$ -oxid forma jelenlétét és az EDS mérésekkel meghatározott kiugróan magas fém tartalmat a CNT hordozó által okozott szén redukciónak tulajdonítjuk. A TEM felvételek alapján a Ni/CNT mintákkal ellentétben, a kobalt, illetve platina katalizátorok esetében nagyobb méretű katalizátor szemcséket is találtunk a CNT felszínén. A ródiummal készült katalizátorok esetében az 1-2 nm átmérőjű részecskékből agglomerálódott 20-50 nm nagyságú nanoklasztereket figyeltünk meg.

A különböző CNT alapú katalizátorok etanol gőzreformálási reakcióban való tesztelése során kimutattuk, hogy a Ni/CNT és Co/CNT katalizátorok versenyképesek a kereskedelmi forgalomban kapható társukhoz (Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) képest, sőt, egyes paraméterek ( $\text{H}_2$  kitermelés,  $\text{H}_2$  szelektivitás) tekintetében jobban is működtek. A Ni/CNT katalizátor segítségével – az adott reakció paraméterek mellett – már 400 °C-on tökéletes etanol konverziót értünk el. A Co/CNT katalizátorral – alacsony CO és  $\text{CH}_4$  koncentráció mellett – magas  $\text{H}_2$  kitermelést sikerült elérni 450 °C-on. Az irodalmak alapján várt Pt és Rh tartalmú katalizátorok aktivitása az alkalmazott vizsgálati körülmények mellett elmaradt.

Speciálisan kialakított szilícium korongokra növesztett, rendezett struktúrájú CNT hordozós palládium katalizátorokat is készítettünk nedves közegű impregnációs technikát követő redukálással, illetve oxidációt követő redukálással is. Az  $\text{N}_2$  adszorpciós vizsgálatok II. típusú izoterma jelenlétére utal. Az izotermából számított BJH pórusméret-eloszlás bimodális jelleget mutat, ahol a 8 nm, illetve annál nagyobb átmérővel rendelkező pórusok a

rendezett struktúrából adódnak, és a kisebb, ~3 nm-es pórusok az egymás mellett álló szén nanocsövek külső felszíne által kialakított V-alakú csatornáknak tudható be.

A TEM vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a palládium részecskék tekintetében a részecske átmérő magasabbnak bizonyult az oxidatív hőkezelésnek is kitett minták esetében, mely a hosszabb idejű kezelésnek, illetve a magas hőmérsékletnek köszönhető felületi diffúzió következménye. Kimutattuk, hogy az oxidatív hőkezelés hatására roncsolódott falú CNT-ek keletkeztek, a szén nanocső falába „fűrődött” katalizátor szemcsék katalitikus szén oxidációs folyamatokra engednek következtetni.

A rendezett CNT hordozott Pd katalizátorokat propén hidrogénezési reakciókban teszteltük, és megállapítottuk, hogy stabil és magas konverzió értékek érhetőek el a katalitikus aktivitás tekintetében a rendezett struktúrának köszönhetően. A legmagasabb aktivitást ( $\text{TOR} = 1,1 \text{ molekula} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pd aktív hely}^{-1}$ )  $120^\circ\text{C}$  hőmérsékleten kaptuk. Az Arrhenius görbékből meghatározott látszólagos aktiválási energia értékek a „belső kinetika tartományban”  $27,8 \pm 0,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -nak, a „belső diffúziós tartományban”  $12,0 \pm 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -nak, a „külső diffúziós tartományban” pedig  $4,8 \pm 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -nak adódtak.

Számos eset utalt a katalizátor szemcse, illetve CNT hordozó között lejátszódó oxidációs-redukációs folyamatokra. A jelenség értelmezése, illetve a katalizátor-CNT hordozó között kialakuló kölcsönhatások felderítésének érdekében részletesen megvizsgáltuk a Ni nanorészecskékkel módosított szén nanocsövek kialakulását a Ni-acetilacetonát felvitelétől kezdve a nanorészecskék kialakulásáig *in situ* és *ex situ* mikroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel.

Kimutattuk, hogy a különböző hőmérsékleteken kalcinált  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /szén nanocső kompozitokban a kezelés hőmérsékletének emelésével a szén nanocsövek szerkezete romlik, a grafitos falak egyre jobban károsodnak. A kezdeti, ~1-2 nm átmérőjű  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanorészecskék a hőbomlást követően nagyobb, 2-4 nm átmérőjű részecskékké állnak össze felületi diffúzió segítségével, amivel párhuzamosan, magasabb hőmérsékleten a grafitos rétegek roncsolódásáért felelős katalitikus szén oxidációs reakciók is előtérbe kerülnek. A 653 K-es hőkezelés után a szén nanocsövek szerkezete annyira károsodik, hogy a szénbe fűrődött NiO nanorészecskék találkozásakor nagyobb részecskékké tudnak összeállni.

*In situ* TEM vizsgálatok alapján kiderült, hogy a kiindulási  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /szén nanocső kompozit szinte az első pillanattól kezdve változik; a Ni-só elbomlik és a képződő 1-2 nm



átmérőjű NiO részecskék a nagy energiabehatásnak köszönhetően, a felületi diffúzió jelenségét teljesen háttérbe szorítva azonnal elkezdik roncsolni a nanocsövek falait. A CNT falaira merőleges NiO részecske mozgás mellett az üregek átmérője is növekszik az idő előrehaladtával.

Termogravimetriás mérésekkel kimutattuk, hogy a CNT jelenlétében a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bomlási hőmérséklete 614 K-ról 580 K-re csökken, mely jelenséget a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanométeres tartományba eső méretéből, illetve a szén nanocső és a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  komplex elektronrendszere közötti kölcsönhatásnak tulajdonítunk. A kiindulási szén nanocsövek oxidációja 680 K-en indul el, azonban a nanokompozit esetében a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanorészecskék bomlásával egy időben (580 K) a szén nanocsövek oxidációja is elkezdődik. A képződő NiO nanorészecskék nem csak gyorsítják, hanem tökéletesítik is a szén oxidációját.

A különböző bomlások, reakciók aktiválási energiáinak meghatározásának érdekében DTA vizsgálatokat végeztünk és megállapítottuk, hogy a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bomlására kapott aktiválási energiák a szabad, illetve a CNT hordozott minták esetében rendre  $28,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , illetve  $26,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  értéket mutatnak, mely jelenséget a CNT felszín és a Ni „d” pályáinak kölcsönhatásának tulajdonítunk. A CNT esetében tapasztalt számottevően alacsonyabb aktiválási energia a  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  prekursor bomlásából visszamaradó NiO nanorészecskék által katalizált szén oxidációnak köszönhető.

## 7. Summary

My doctoral research involved the synthesis of several types of zero dimensional metallic nanoparticles supported on various sorts of carbon nanotubes. The samples were characterized by a broad range of materials science techniques and their performance in selected heterogeneous catalytic reactions was compared to that of other carbonaceous and non-carbonaceous supports. Moreover, carbon nanotube-nanoparticle interactions were also investigated.

The main results of this PhD thesis are the following:

Nickel catalysts supported on different carbon based materials such as multiwalled carbon nanotubes, ball-milled multiwalled carbon nanotubes, graphite and amorphous carbon were synthesized by wet impregnation. The average diameter and size distribution of NiO and Ni nanoparticles were characterized by TEM and XRD techniques. In spite of the chemical similarity the nanoparticles, their diameters were found to depend strongly on the structure of the carbon-based supports.

Catalysts supported on carbon nanotubes showed higher activity than amorphous carbon and graphite based catalysts in cyclohexene hydrogenation reactions below 1:9 hydrocarbon:hydrogen ratio. The catalytic activity dissimilarities observed between pristine and ball-milled carbon nanotube supported catalysts can be attributed to the effects of unequal number of surface defects and functional groups.

Pristine and acid-functionalized carbon nanotube, amorphous carbon and graphite supported palladium catalysts were also prepared. TEM studies revealed that smaller (1-2 nm) nanoclusters are agglomerated into larger (7-8 nm) nanoparticles in case of the pristine carbon nanotube based samples. Such phenomenon was not observed on functionalized carbon nanotube supported catalysts due to the oxygenated surface functional groups/nanoparticle interactions. Unlike Ni/carbon nanocomposites, the type of the carbonaceous supports does not appear to effect the average diameter of supported palladium nanoparticles.

Both carbon nanotube supported catalysts exhibited high and long-lasting activity in the hydrogenation of cyclohexene. The rapid decline of the initial 100% conversion measured on the amorphous carbon based catalyst can be attributed to the deactivation step taking place on Brønsted acidic sites found to be present in relatively high amounts as determined by  $\text{NH}_3$

TPD. In case of the functionalized carbon nanotube based catalyst no significant deactivation was observed despite the high number of active sites. This phenomenon can be assigned to the stable, stacky structure of the support.

Nickel, cobalt, platinum and rhodium catalysts supported on acid functionalized multiwalled carbon nanotubes were also synthesized. The nanoparticles decorating the nanotubes were identified as metallic (Pt and Rh) as well as oxide (NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) phases by XRD after the oxidative precursor decomposition process. In case of the cobalt catalyst, the presence of the reduced, mixed oxide form and the relatively high metal content determined by EDS can be attributed to the reductive behavior of the carbon nanotube support. TEM images indicated that the nanoparticle size distributions on the carbon nanotube surfaces are polydisperse in case of cobalt and platinum catalysts. On the other hand, the CNT supported nickel and rhodium catalysts are monodisperse, although the rhodium nanoparticles are partially agglomerated into larger (20-50 nm) nanoclusters.

Steam reforming of ethanol (SRE) for hydrogen was studied using CNT-based nickel, cobalt, platinum and rhodium catalysts and the results were compared to those measured on commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Ni/CNT and Co/CNT catalysts exhibited the highest activity and selectivity in hydrogen production and were found to outperform the reference commercial catalyst. Complete ethanol conversion is achieved over Ni/CNT at around 400 °C. Co/CNT produces the highest hydrogen yield at 450 °C with low CO and CH<sub>4</sub> selectivity. Pt and Rh CNT-based catalysts were found to have low activity and selectivity in the SRE reaction.

Palladium decorated aligned carbon nanotubes grown on microstructured SiO<sub>2</sub>/Si chips were also produced by wet impregnation followed by either solely reductive or oxidative plus reductive precursor decomposition. The nitrogen adsorption behavior could be described as a Type II isotherm with a pronounced multilayer condensation region at high relative pressures. The pore size distribution curve was found to be bimodal: while the majority of the pores were macropores over 10 nm in diameter, there was also a well-defined mesoporous contribution at ~3 nm pore diameter. The larger pores correspond to the general voids formed by the intercrossings of carbon nanotubes in the membrane, whereas the smaller ones are related to the V-shaped channels defined by the cylindrical outer surfaces of two quasi parallel neighboring multiwalled carbon nanotubes.

The larger average size of the palladium nanoparticles supported on the CNT surface in case of the samples calcined in air can be attributed to the surface diffusion and

coalescence of the nanoparticles during the treatment with longer duration at high temperature. A significant difference between the obtained catalysts is that the nanotube support was partially consumed in calcined samples because the catalyst nanoparticles drilled nano-sized holes and cavities into the CNT walls due to palladium catalyzed carbon oxidation processes.

Both reduced and oxidized-reduced CNT scaffold supported palladium catalyst exhibited stable and high catalytic activity in propene hydrogenation because of the ordered macrostructure. The highest activity ( $\text{TOR} = 1.1 \text{ molecules}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pd active site}^{-1}$ ) was achieved at  $120^\circ\text{C}$ . Apparent activation energies calculated from the Arrhenius-type diagram were  $27.8 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the intrinsic-kinetic regime,  $12.0 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the internal diffusion regime and  $4.8 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the external diffusion regime.

Several observations indicated that oxidative-reductive reactions take place between the metallic nanoparticles and carbon nanotube supports. In order to understand these processes and the catalyst-support interactions, the formation of nickel modified carbon nanotube composites from the nanotubes impregnated with  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  precursor was investigated in detail by *in situ* and *ex situ* microscopic and thermogravimetric studies.

The structure of the carbon nanotube support deteriorated with increasing temperature during the  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /carbon nanotube calcination. The initially tiny (1-2 nm)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nanoparticles coalesced into larger (2-4 nm) particles through surface diffusion. The catalytic carbon oxidation reactions responsible for the graphitic layer destruction occurred simultaneously. NiO nanoparticles drilled into the walls of the CNTs agglomerated due to the extensive destruction of the carbon nanotube support during calcinations at higher temperature (653 K).

*In situ* TEM studies showed that the nickel salt particles decomposed and that CNT oxidation due to the high energy of the incident electron beam suppressed the surface diffusion phenomenon. The surface of the observed nanotubes was completely destroyed and their outer diameter decreased to approx. 75% of the initial value after 7 minutes of electron beam exposure. The dominant process is the radial movement of particles towards the nanotube axis, however, particle migration parallel with the CNT axis was also observed. The depth and width of the drilled pits both increased with irradiation duration.

Thermogravimetric measurements showed that in the presence of the carbon nanotube support the decomposition temperature of the  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  precursor decreased from 614 K to 580 K. This can be attributed to the small size of the nickel based particles and the special interactions between the carbon nanotubes and the complex electron system of the  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  precursor. The carbon decomposition started at 680 K in case of pristine carbon nanotubes, while in the presence of the nickel the carbon oxidation occurred immediately after the nickel precursor decomposition (580 K). Carbon oxidation was both faster and more complete in the presence of NiO nanoparticles.

The activation energy of the  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  precursor decomposition as calculated from DTA measurements was  $28.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $26.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the case of raw and carbon supported  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  precursor, respectively. The lower value measured for the carbon supported precursor can be attributed to the interaction between the CNT surface and d orbitals of the nickel atoms. The significant difference in the activation energy of pristine and  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  decorated carbon nanotube decomposition is explained by the carbon oxidation reactions catalyzed by the NiO formed.

## Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezető egyetemi tanárnak munkám során nyújtott segítségéért és tanácsaiért. Köszönöm *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek, hogy segítséget nyújtott eredményeim értelmezésében és publikálásában. Ezer hála a segítségükért, kitartó ösztönzésükért és hogy a legrosszabb napjaimban is kiálltak mellettem.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani *Dr. Kiricsi Imre* egykori tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette számomra, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhessem doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat és hogy sűrű elfoglaltsága mellett sokszor szakított rám pár percet egy kis tudományos beszélgetés erejéig.

Hálával tartozom *Dr. Kordás Krisztiánnak*, hasznos észrevételeiért, a közös munka lehetőségéért és a rengeteg dologért, amit tőle tanultam.

A mai napig szeretek *Dr. Halász János*, egyetemi tanárhoz fordulni a legkülönbébb szakmai kérdésekben, aki mindig készségesen segít.

Természetesen köszönöm a *tanszék összes dolgozójának* a rendkívüli légkört és a legkülönbébb segítséget, amelyet munkám során nyújtottak.

Sokszor eszembe jut *Szemánné Barkóczi Judit*, középiskolai kémia tanárom, aki bízott bennem, és akinek köszönhetem, hogy a kémia irányába fordultam.

Ezer köszönet minden *hallgatónak, barátnak, társnak* és *mindazoknak*, akik segítettek munkám és életem során.

Köszönet illeti *Dr. Pálinkó Istvánt, Juhász Péterné Ágit, Dr. Horváth Dezsőt* és mindazokat, akik folyamatosan érdeklődtek a disszertációm állásáról.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani *családomnak* tanulmányaim során nyújtott támogatásukért.

## Acknowledgement

First of all I wish to thank *my family* for their complete confidence and love during my graduate studies.

I am heartily thankful to my supervisor *Dr. Zoltán Kónya* for guiding my career and for his useful suggestions regarding my work. Gratitude is also given to *Prof. Ákos Kukovecz* for inspiring discussions, constructive comments and criticisms. I am grateful for their help, guidance and for standing by me even during my difficult periods of time.

I would like to thank to *Prof. Imre Kiricsi*, the late head of the Department of Applied and Environmental Chemistry, who gave me the opportunity to work in his group and for the scientific conversations.

I express my gratitude to *Prof. Krisztián Kordás* at University of Oulu, for his constructive comments and for everything what I have learnt through our successful collaboration.

I warmly thank *Prof. János Halász* for his attentive help in every kind of scientific problem I approached him with.

I thank *all of the staff* of the Department of Applied and Environmental Chemistry of the University of Szeged.

I am grateful to *Judit Barkóczy*, who trusted me during my grammar school studies and governed me to the field of chemistry.

Thanks to all *students, friends, fellows and everybody* who helped me during my studies and in life.

Thanks to *Prof. István Pálinkó, Péterné Juhász, Prof. Dezső Horváth* and *to all* who were interested in my thesis work.

## Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> L. V. Raduschkevich, V. M. Lukyanovich *Zurn. Fisic. Chim.* **26** (1952) 88
- <sup>2</sup> J. R. Rostrup-Nielsen *Steam reforming catalysts* Danish technical press. (1975) Koppenhága
- <sup>3</sup> R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite *J. Catal.* **26** (1972) 51
- <sup>4</sup> R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite *J. Catal.* **30** (1973) 86
- <sup>5</sup> R. T. K. Baker, P. S. Harris, P. L. Walker Jr., P. A. Thrower *Chemistry and physics of carbon, vol. 14.* Dekker (1978) New York
- <sup>6</sup> J. Gardner, C. H. Bartholomew *I&EC Prod. Res. Develop.* **20** (1981) 80
- <sup>7</sup> C. N. Satterfield *Heterogenous catalysis in practice* McGraw-Hill, Inc. (1980) USA
- <sup>8</sup> M. Monthieux, V. L. Kuznetsov *Carbon* **44** (2006) 1621
- <sup>9</sup> S. Iijima *Nature* **354** (1991) 56
- <sup>10</sup> Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chang, P. Sheng *Science* **292** (2001) 2462
- <sup>11</sup> R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 1804
- <sup>12</sup> M. S. Dresselhaus *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Application* Kluwer Academic Publishers (2001) Dordrecht
- <sup>13</sup> X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt *Ultramicroscopy* **54** (1994) 237
- <sup>14</sup> T. Odom, J. L. Huang, Ph. Kim, C. Lieber *Nature* **391** (1998) 62
- <sup>15</sup> L. P. Biró, G. I. Márk *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications* Kluwer Academic Publishers (2001) Dordrecht
- <sup>16</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman *Nature* **347** (1990) 354
- <sup>17</sup> T. W. Ebbesen *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 220
- <sup>18</sup> W. K. Maser, P. Bernier, J. M. Lambert, O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J. M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant *Synth. Met.* **81** (1996) 243
- <sup>19</sup> C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer *Nature* **388** (1996) 756
- <sup>21</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature* **318** (1985) 162
- <sup>22</sup> A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley *Science* **273** (1996) 483
- <sup>23</sup> M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 102
- <sup>24</sup> M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202
- <sup>25</sup> V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329



- 29 K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga *Catal. Lett.* **48** (1997) 229
- 30 J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567
- 31 S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai *Science* **283** (1999) 512
- 32 R. T. K. Baker *Carbon* **27** (1989) 315
- 33 A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas *J. Mol. Catal. A* **107** (1996) 159
- 34 A. Sacco, F. W. A. H. Geurts, G. A. Jablonski, S. Lee, R. A. Gately *J. Catal.* **119** (1989) 322
- 40 K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts *Supercarbon* **81-97** (1998) 44
- 41 H. J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471
- 42 A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L. P. Biro, S. D. Lazarescu, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B. Nagy *Fullerens Volume IV* **97-14** (1997) 884
- 43 J. Kong, A. M. Cassell, H. J. Dai *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567
- 44 A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613
- 45 Z. K. Tang, L. Y. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng *Science* **292** (2001) 2462
- 47 S. B. Yoon, J. Y. Kim, J. S. Yu *Chem. Commun.* (2001) 559
- 48 M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1256
- 49 R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec *Adv. Mat.* **13** (2001) 677
- 50 M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7960
- 51 Z. X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita *Chem. Commun.* (2000) 2365
- 52 Z. X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita *Chem. Mater.* **13** (2001) 4413
- 53 A. H. Lu, W. C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth *Carbon* **42** (2004) 2939
- 55 S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo *Nature* **412** (2001) 169
- 56 S. M. Zhu, H. S. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara *Mater. Chem. Phys.* **88** (2004) 202
- 57 C. H. Kim, D. K. Lee, T. J. Pinnavaia *Langmuir* **20** (2004) 5157
- 58 M. Endo, H. W. Kroto *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6941
- 59 D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 596
- 60 A. V. Eletskii, B. M. Smirnov *Usp. Fiz. Nauk* **165** (1995) 977
- 61 Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi *Chem. Phys. Lett.* **204** (1995) 277
- 62 P. M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 384
- 63 M. H. Ge, K. Sattler *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1871
- 64 F. J. Derbyshire, A. E. B. Presland, D. L. Trimm *Carbon* **13** (1975) 111

- 66 R. T. K. Baker, P. S. Harris, *Formation of Filamentous Carbon*, Chemistry and Physics of  
Carbon, Vol. 14, Marcel Dekker, (1978) New York
- 67 K. P. de Jong, J. W. Geus *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 481
- 68 H. Kanzow, A. Ding *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1180
- 69 S. K. Pillai, S. S. Ray, M. Moodley *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 6187
- 70 A. F. Ismail, P. S. Goh, J. C. Tee, S. M. Sanip, M. Aziz *Nano* **3** (2008) 127
- 71 L. Matlhoko, S. K. Pillai, M. Moodley, W. G. Augustyn, S. S. Ray *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**  
(2009) 5431
- 72 M. Escobar, S. Goyanes, M. A. Corcuera, A. Eceiza, I. Mondragon, G. H. Rubiolo, R. J.  
Candal *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2009) 6228
- 73 P. Ramesh, S. Sampath *Chem. Commun.* (1999) 2221
- 74 J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão *Carbon* **37** (1999) 1379
- 75 C. A. Toles, W. E. Marshall, M. M. Johns *Carbon* **37** (1999) 1207
- 76 H. P. Boehm *Adv. Catal.* **16** (1966) 179
- 77 J. B. Donnet *Carbon* **6** (1968) 161
- 83 S. C. Tsang, P. J. F. Harris, M. L. H. Green *Nature* **362** (1993) 520
- 84 P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura *Nature* **362** (1993)  
522
- 85 J. P. Deng, C. Y. Mou, C. C. Han *Fullerene Sci. Technol.* **5** (1997) 1325
- 88 T. W. Ebbesen, H. Hiura, M. E. Bisher, M. M. J. Treacy, J. L. Shreeve-Keyer, R. C.  
Haushalter *Adv. Mater.* **8** (1996) 155
- 89 J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon *Science* **282**  
(1998) 95
- 90 M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon  
*Adv. Mater.* **11** (1999) 834
- 91 F. Pompeo, D. E. Resasco *Nano Lett.* **2** (2002) 369
- 92 E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave  
*Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 188
- 93 E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley,  
R. H. Hauge, J. L. Margrave *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4318
- 94 P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith,  
D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley *Chem. Phys. Lett.* **310** (1999) 367
- 96 A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima *Nano Lett.* **341** (2001) 461
- 97 X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou *Mater. Sci. Eng. R* **49** (2005) 89
- 98 J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko *Carbon* **44** (2006) 1624

- 99 S. Mirersshadi, S. Z. Mortazavi, A. Reyhani, N. Moniri, A. J. Novinrooz *Synthesis and Reactivity in InorganicMetal-organic and Nano-metal Chemistry* **39** (2009) 204
- 100 W. Bauhofer, J. Z. Kovacs *Composite Sci. Technol.* **69** (2009) 1486
- 101 B.I. Yakobson, C.J. Brabec J. Bernholc *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2511
- 102 R. M. Falvo, C.J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine *Nature* **389** (1997) 582
- 103 B. I. Yakabson, R. E. Smalley *Am. Sci.* **July-August** (1997) 324
- 104 C. Kittel *Bevezetés a szilárdtest-fizikába*. Műszaki könyvkiadó (1981) Budapest
- 105 K. Hone *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 666
- 106 A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 225
- 107 A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 4253
- 108 A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben *Nature* **386** (1997) 377
- 109 D. J. Browning, M. L. Gerrard, J. B. Lakeman, I. M. Mellor, R. J. Mortimer, M. C. Turpin *Nano Lett.* **2** (2002) 201
- 110 C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach *Electrochem. Solid. State Lett.* **2** (1999) 30
- 111 P. Calvert *Nature* **399** (1999) 210
- 112 Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu *Mater. Sci. Eng.* **A271** (1999) 395
- 113 Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, S. H. Goh *Chem. Phys. Lett.* **337** (2001) 43
- 114 Z. Jin, K. P. Pramoda, S. H. Goh, G. Xu *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 271
- 116 L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3842
- 117 P. M. Ajayan, L. S. Schandler *Adv. Mater.* **12** (2000) 750
- 118 J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle *Polymer* **40** (1999) 5967
- 119 S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, P. Bernier *Synth. Metals* **100** (1999) 13
- 120 A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V.H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman *Nature* **423** (2003) 703
- 121 M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer *Nature* **444** (2006) 286
- 122 M. Menon, A. N. Andriotis, G. E. Froudakis *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000) 425
- 123 M. Ouyang, J. L. Huang, C. M. Lieber *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 1018
- 124 F. Nunzi, F. Mercuri, A. Sgamellotti, N. Re *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10622
- 125 P. Serp, M. Corrias, P. Kalck *Appl. Catal. A* **253** (2003) 337

- 126 X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, S. G. Louise *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1878
- 127 J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P.  
Bernier, P. M. Ajayan *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7935
- 128 R. Gao, C. D. Tan, R. T. K. Baker *Catal. Today* **65** (2001) 19
- 129 R. Viera, C. Pham-Huu, N. Keller, M. J. Ledoux *Chem. Commun.* **954** (2002) 954
- 130 W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhu, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin *Carbon* **40** (2002) 787
- 131 V. Lordi, N. Yao, J. Wei *Chem. Mater.* **13** (2001) 733
- 132 T. G. Ros, D. E. Keller, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger *J. Catal.* **211**  
(2002) 85
- 133 R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J. L. Duvail *Eur. J. Inorg.  
Chem.* **13** (2003) 610
- 134 Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai *Chem. Phys. Lett.* **331** (2000) 9059
- 135 Y. Zhang, H. Dai *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3015
- 136 X. R. Ye, Y. Lin, C. M. Wai *Chem. Commun.* (2003) 642
- 137 Z. Zhong, B. Liu, L. Sun, J. Ding, J. Lin, K. L. Tan *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002) 135
- 138 Z. J. Liu, Z. Y. Yuan, W. Zhou, L. M. Peng, Z. Xu *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2518
- 139 H. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 313
- 140 S. Hermans, J. Sloan, D. S. Sheppard, B. F. G. Johnson, M. L. H. Green *Chem. Commun.*  
(2002) 276
- 141 B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, G. Mofokeng, G. N. Subbana, C. N. R. Rao *J. Phys. B* **29**  
(1996) 4925
- 142 X. Lu, T. Tian, Y. Feng, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang *Nano Lett.* **2** (2002) 1325
- 143 F. Nunzi, F. Mercuri, A. Sgamellotti, N. Re *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10622
- 144 S. Banerjee, S. S. Wong *Nano Lett.* **2** (2002) 49
- 145 S. Banerjee, S. S. Wong *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8940
- 146 S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green *Nature* **372** (1994) 159
- 147 A. Chu, J. Cook, R. J. R. Heesom, J. L. Hutchison, M. L. H. Green J. Sloan *Chem. Mater.* **8**  
(1996) 2751
- 148 H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian *Catal. Commun.* **8** (2007) 452
- 149 J. Y. Park, Y. Yaish, M. Brink, S. Rosenblatt, P. L. McEuen *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4446
- 150 N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy *Chem. Phys. Lett.*  
**335** (2001) 1
- 151 M. Q. Tran, C. Tridech, A. Alfrey, A. Bismarck, M. S. P. Shaffer *Carbon* **45** (2007) 2341
- 152 J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K.  
Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E.  
Smalley *Science* **280** (1998) 1253

- 153 P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura *Nature* **362** (1993)  
522
- 154 D. Ugarte, A. Chatelain, W. A. de Heer *Science* **274** (1996) 1897
- 155 C. Wang, S. Guo, X. Pan, W. Chen, X. Bao *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 5782
- 156 J. Garcia, H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figuerido, J. L. Faria *Catal. Today* **102** (2005)  
101
- 157 H. T. Gomez, P. V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figuerido, J. L. Faria *Appl. Catal. B* **54**  
(2004) 175
- 158 S. F. Yin, Q. H. Zhang, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, C. T. Au *J. Catal.* **224** (2004) 384
- 159 K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernádi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi  
*Catal. Today* **76** (2003) 3
- 160 J. Z. Luo, L. Z. Gao, Y. L. Leung, C. T. Au *Catal. Lett.* **66** (2000) 91
- 161 Z. J. Liu, Z. Xu, Z. Y. Yuan, D. Lu, W. Chen, W. Zhou *Catal. Lett.* **72** (2001) 203
- 162 K. Hernádi, L. Then-Nga, E. Ljubovic, L. Forró *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 475
- 163 C. H. Li, K. F. Yao, J. Liang *Carbon* **41** (2008) 858
- 164 J. M. Nhut, L. Pesant, J. P. Tessonier, G. Wine, J. Guille, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux *Appl.*  
*Catal. A* **254** (2003) 345
- 165 T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed *Science* **272** (1996)  
924
- 166 R. Narayanan, M.A. El-Sayed *Nano Lett.* **4** (2004) 1343
- 167 A. Miyazaki, I. Balint, Y. Nakano *J. Nanoparticle. Res.* **5** (2003) 69
- 168 A. Miyazaki, Y. Nakano *Langmuir* **16** (2000) 7109
- 169 J. S. Bradeley, B. Tesche, W. Busser, M. Masse, M. Reetz *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 4631
- 170 Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominaga, N. Toshima *Inorg. Chim. Acta* **300-302**  
(2000) 964
- 171 M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y.  
Iriyama, Z. Ogumi *Electrochimica Acta* **52** (2006) 1632
- 172 Z. Tang, D. Geng, G. Lu *Mat. Lett.* **59** (2005) 1567
- 173 Y. Kimura, D. Abe, T. Ohmori, M. Mizutani, M. Harada *Coll. Surf.* **231** (2003) 131
- 174 M. Zhou, S. Chen, H. Ren, L. Wu, S. Zhao *Physica E* **27** (2005) 341
- 175 B. Veisz, Z. Király *Langmuir* **19** (2003) 4817
- 176 T. Yonezawa, T. Tomigana, N. Toshima *Langmuir* **11** (1995) 4601
- 177 H. Bönnemann, R. M. Richards *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455
- 178 D. H. Chen, J. J. Yeh, T. C. Huang *J. Colloid Interface Sci.* **215** (1999) 159
- 179 D. H. Chen, C. C. Wang, T. C. Huang *J. Colloid Interface Sci.* **210** (1999) 123
- 180 M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang *J. Colloid Interface Sci.* **243** (2001) 102.

- 181 A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer *Chem. Rev.* **99** (1999) 1665
- 182 Y. Niu, L. Yeung, R. Crooks *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6840
- 183 R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 181
- 184 S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai *J. Catal* **85** (1984) 206
- 185 J. Fearon, G. W. Watson *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 1989
- 186 F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 3673
- 187 K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai *Nano Lett.* **7** (2007) 3097
- 188 A. Sápi, Z. Kónya, Á. Kukovecz, and I. Kiricsi (Ed.: Tamás Szörényi), *College of Dunaújváros ISBN 978-963-9915-45-9* (2011) 25
- 189 M. Haruta *Catal. Today* **36** (1997) 153
- 190 M. Walden, X. Lai, D. W. Goodman *Science* **281** (1998) 1647
- 191 A. Cho *Science* **299** (2003) 1684
- 194 B. H. Cooper, B. B. L. Donnis *Appl. Catal. A* **137** (1996) 203
- 195 J. H. Sinfelt in: *J. R. Anderson, M. Boudart Catalysis, Science and Technology, Vol. 1, Chap. 5* Springer-Verlag (1981) Berlin
- 196 S. M. Davis, G. A. Somorjai in: *D. A. King, D. P. Woodruff The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Chap. 7* Elsevier (1984) Amsterdam
- 197 A. Sápi, R. Rémiás, Á. Kukovecz, I. Pálinkó, Z. Kónya, I. Kiricsi in: *I. Halász Silica and silicates in modern catalysis, Chap. 9* Transworld Research Network (2010) India
- 198 K. M. Bratlie, L. D. Flores, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **599** (2005) 93
- 199 F. C. Henn, A. L. Diaz, M. E. Bussell, M. B. Huggenschmidt, M. E. Domagala, C. T. Campbell *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5965
- 200 J. A. Rodriguez, C. T. Campbell *J. Catal.* **115** (1989) 500
- 201 C. L. A. Lamont, M. Borbach, R. Marin, P. Gardner, T. S. Jones, H. Conrad, A. M. Bradshaw *Surf. Sci.* **374** (1997) 215
- 202 M. C. Tsai, C. M. Friend, E. L. Meutterties *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2539
- 203 C. T. Campbell, Y. -K. Sun, W. H. Weinberg *Chem. Phys. Lett.* **179** (1991) 53
- 204 J. M. Campbell, S. Seimanides, C. T. Campbell *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 815
- 205 K. R. McCrea, G. A. Somorjai *J. Mol. Catal A* **163** (2000) 43
- 206 K. M. Bratlie, L. D. Flores, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **599** (2005) 93
- 207 K. M. Bratlie, G. A. Somorjai *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6837
- 208 K. R. McCrea, G. A. Somorjai *J. Mol. Catal A* **163** (2000) 43
- 209 K. M. Bratlie, L.D. Flores, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **599** (2005) 93
- 210 M. E. Pansoy-Hjelvik, P. Schnabel, and John C. Hemminger *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6554

- 211 K. M. Bratlie, M.O. Montano, L. D. Flores, M. Pajanen, G. A. Somorjai *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12810
- 212 H. Ihm, H. M. Ajo, J. M. Gottfried, P. Bera, Charles T. Campbell *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14627
- 213 É. Molnár, Gy. Tasi, Z. Kónya, I. Kiricsi *Catal. Lett.* **101** (2005) 159
- 216 F. C. Henn, A. L. Diaz, M. E. Bussell, M. B. Hugenschmidt, M. E. Domagala, C. T. Campbell *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5965
- 217 G. Brodén, G. Pirug, H. P. Bonzel *Surf. Sci.* **72** (1978) 45
- 218 R. Rémiás, A. Sápi, R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi *Chem. Phys. Lett.* **482** (2009) 296
- 219 I. Horiuti, M. Polanyi *Trans. Faraday Soc.* **30** (1934) 1164
- 220 N. Avery, N. Sheppard *Proc. R. Soc. London A* **405** (1986) 1
- 221 R. Koestner, J. Frost, P. Stair, M. Van hove, G. Somorjai *Surf. Sci.* **116** (1982) 85
- 222 G. Shahid, N. Sheppard *Spectrochim. Acta* **46A** (1990) 999
- 223 P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16302
- 224 Z. Kónya, P. L. Bíró, K. Hernádi, J. B. Nagy, I. Kiricsi *A kémia újabb eredményei*, Akadémiai Kiadó (2001), Budapest
- 225 Z. Konya *NATO Sci. Ser. E* **372** (2001) 85
- 226 N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya, I. Williams, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 1
- 227 Z. Kónya, I. Vesselényi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B. Nagy, A. A. Koós, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Bíró, I. Kiricsi *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 429
- 228 Z. Kónya, J. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi *Carbon* **42** (2004) 2001
- 229 D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato *Chem. Rev.* **106** (2006) 1105
- 230 S. J. Wilson *J. Sol. State Chem.* **30** (1979) 247
- 231 N. Halonen, A. Sápi, L. Nagy, R. Puskás, A.-R. Leino, J. Maklin, J. Kukkola, G. Tóth, M.-C. Wu, H.-C. Liao, W.-F. Sung, A. Shchukarev, J.-P. Mikkola, Á. Kukovecz, Z. Kónya, K. Kordás *Phys. Status Solidi B* **248** (2011) 2500
- 232 Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishiori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima, Y. Ando *Phys. Rev. B* **63** (2001) 073105
- 233 W. S. Rasband, *U.S. National Institutional of Health, Bethesda, Maryland, USA* (<http://imagej.nih.gov/ij/>), 1997
- 234 P. Scherrer *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26** (1918) 98
- 235 J. N. Beltramini, R. Datta *RKCL* **44** (1991) 345

- 236 W. Xia, X. Yin, S. Kundu, M. Sánchez, A. Birkner, C. Wöll, M. Muhler *Carbon* **49** (2011)  
299
- 237 B. Huang, R. Houng, D. Jin, D. Ye *Catal. Today* **126** (2007) 279
- 238 A. N. Fatsikostas, X. E. Verykos *J. Catal.* **225** (2004) 439
- 239 J. Sun, X. P. Qiu, F. Wu, W. T. Zhu *Int. J. Hydr. Energy* **30** (2005) 437
- 240 D. A. Morgenstern, J. P. Fornango *Energy and Fuels* **19** (2005) 1708
- 241 D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykos *Appl. Catal. B Environ.* **43** (2003) 345
- 242 M. Ni, Y. C. Leung Dennis, K. H. Leung Michael *Int. J. Hydr. Energy* **32** (2007) 3238
- 243 J. W. C. Liberatori, R. U. Riberio, D. Zanchet, F. B. Noronha, J. M. C. Bueno *Appl. Catal. A Gen.* **327** (2007) 197
- 244 N. Homs, J. Llorca, P. R. Piscina *Catal. Today* **116** (2006) 361
- 245 X. F. Zhang, A. Y. Cao, B. Q. Wei, Y. H. Li, J. Q. Wei, C. L. Xu, D. H. Wu *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002) 285
- 246 N. Halonen, K. Kordás, G. Tóth, T. Mustonen, J. Maklin, J. Vähäkangas, P. M. Ajayan, R. Vajtai *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 6723
- 247 J. Suhr, P. Victor, L. Ci, S. Sreekala, X. Zhang, O. Nalamasu, P. M. Ajayan *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 417
- 248 A. Cao, V. P. Veedu, x. Li, Z. Yao, M. N. Ghasemi-Nejhad, P. M. Ajayan *Nat. Mater.* **4** (2005) 540
- 249 K. Kordas, G. Tóth, P. Moilanen, M. Kumpumäki, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, R. Vajtai, P. M. Ayajan *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 123105
- 250 Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 18
- 251 Z. Li, Z. Pan, S. Dai *J. Coll. Interf. Sci.* **277** (2004) 35
- 252 D. Zilli, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman *Nanotechnology* **17** (2006) 5136
- 253 S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- 254 G. Cocco, R. Camprostrini, M. A. Cabras, G. Carturan *J. Mol. Catal.* **94** (1994) 299
- 255 P. H. Otero-Schipper, W. A. Watcher, J. B. Butt, R. L. Burwell, J. B. Cohen *J. Catal.* **50** (1977) 494
- 256 J. W. Yoo, D. J. Hathcock, M. A. El-Sayed *J. Catal.* **214** (2003) 1
- 257 J. W. Yoo, D. J. Hathcock, M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2049
- 259 N. Halonen, K. Kordas, G. Tóth, T. Mustonen, J. Maklin, J. Vahakangas, P. M. Ajayan, R. Vajtai *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 6723
- 260 R. T. K. Baker, R. D. Sherwood *J. Catal.* **70** (1981) 198
- 261 Z. J. Pan, R. T. Tang *J. Catal.* **130** (1991) 161
- 262 A. Chambers, T. Nemes, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2251



- 
- <sup>263</sup> R. L. David (szerkesztő), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*, New York, 2005
- <sup>264</sup> H. E. Kissinger *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702